

**PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:	April 6, 2001
Application Number:	108824/2001
Applicant(s):	JSR Corporation INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION



June 6, 2001

Commissioner, Patent Office  
Kozo OIKAWA

Certificate No. 2001-3053125

[Document Name] APPLICATION FOR PATENT  
[Preference Number] SRRR9281  
[Filing Date] April 6, 2001  
[Submitted to] Commissioner, Patent Office  
[International Patent Classification] G03F 7/004  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Yukio NISHIMURA  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Noboru YAMAHARA  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Masafumi YAMAMOTO  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Toru KAJITA  
[Inventor]  
    [Address] c/o JSR Corporation  
              2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
    [Name] Tsutomu SHIMOKAWA  
[Inventor]  
    [Address] 650 Harry Road, San Jose,

California 95120, U.S.A.

[Name] Hiroshi ITO

[Applicant for Patent]

[Identification No.] 000004178

[Name] JSR Corporation

[Representative] Eiichi MATSUMOTO

[Applicant for Patent]

[Identification No.] 390009531

[Name] INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES  
CORPORATION

[Representative] Jeffrey L. Forman

[Agent]

[Identification No.] 100100985

[Patent Attorney]

[Name] Toshiaki FUKUZAWA

[Telephone No.] 03-5570-2185

[Request for Priority Based on Prior Application]

[Application No.] 182297/2000

[Filing Date] June 16, 2000

[Designation of Fees]

[Advanced Payment Registration Number] 044428

[Amount Paid] 21,000 Yen

[List of Appended Documents]

[Document Name] Specification 1

[Document Name] Abstract 1

[General Power of Attorney No.] 9116687

[Proof Requirement] Requested



HISTORICAL INFORMATION ON APPLICANT

Identification No.

[000004178]

1. Date of Alteration

December 10, 1997

[Reason for Alteration]

Alteration of Name

Address:

2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo

Name:

JSR Corporation

HISTORICAL INFORMATION ON APPLICANT

Identification No.

[390009531]

1. Date of Alteration

May 16, 2000

[Reason for Alteration]

Alteration of Name

Address:

Armonk, New York 10504, U.S.A.

Name:

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES  
CORPORATION

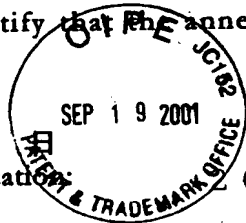
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application

SEP 19 2001



2001年 4月 6日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-108824

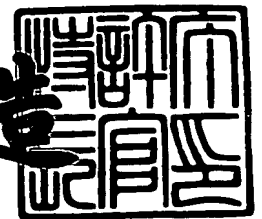
出 願 人  
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社  
インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

2001年 6月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



RECEIVED  
SEP 21 2001  
TC 1700

出証番号 出証特2001-3053125

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SRRR9281  
【提出日】 平成13年 4月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/004  
【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西村 幸生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 山原 登

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 山本 將史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 梶田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号  
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 下川 努

【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 95120、  
サンノゼ、ハリーロード 65

【氏名】 イトウ ヒロシ

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 390009531

【氏名又は名称】 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレ  
ーション

【代表者】 ジェフリー・エル・フォアマン

【代理人】

【識別番号】 100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-182297

【出願日】 平成12年 6月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要



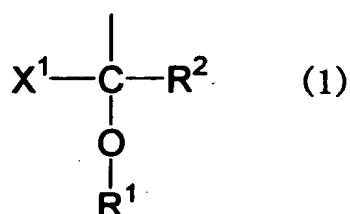
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

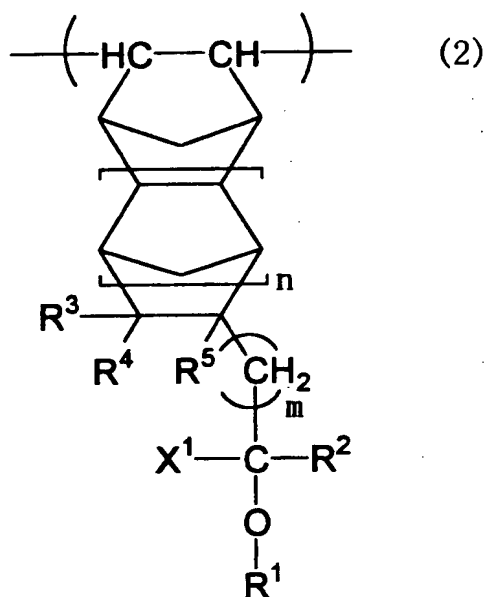
【化 1】



〔一般式 (1) において、 $\text{R}^1$  は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数 2 ～ 7 のアルキルカルボニル基を示し、 $\text{X}^1$  は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

【請求項 2】 (A) 下記一般式 (2) に示す繰返し単位 (I) を有する酸解離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 2】

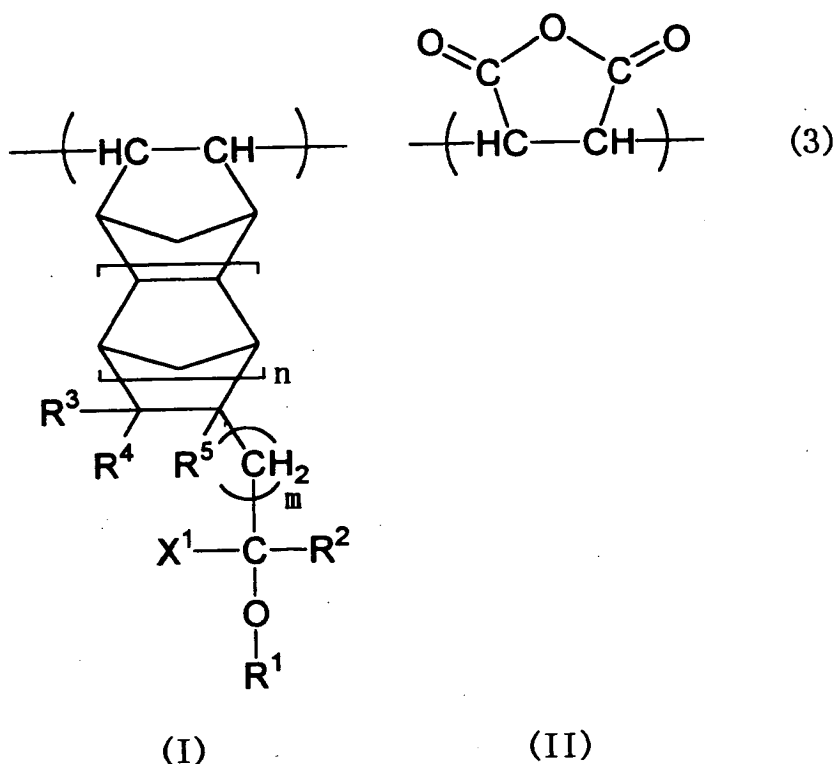


(I)

〔一般式 (2) において、 $\text{R}^1$  は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数 1～6 のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数 2～7 のアルキルカルボニル基を示し、 $\text{X}^1$  は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1 価の酸素原子含有極性基または 1 価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は 0～2 の整数であり、 $m$  は 0～3 の整数である。〕

【請求項 3】 (A) 下記一般式 (3) に示す繰返し単位 (I) と繰返し単位 (II) とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

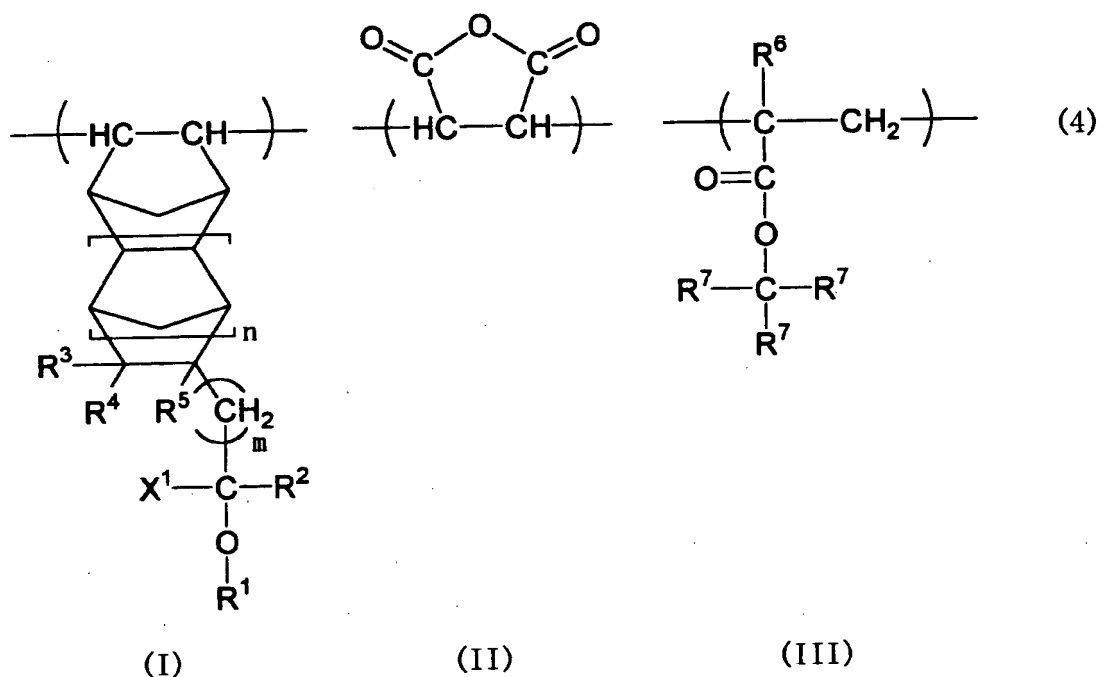
【化 3】



〔一般式 (3) において、 $R^1$  は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数 1～6 のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数 2～7 のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1 価の酸素原子含有極性基または 1 価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は 0～2 の整数であり、 $m$  は 0～3 の整数である。〕

【請求項 4】 (A) 成分のアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂が下記一般式 (4) に示す繰返し単位 (I) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III) とを有する樹脂であることを特徴とする請求項 3 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】

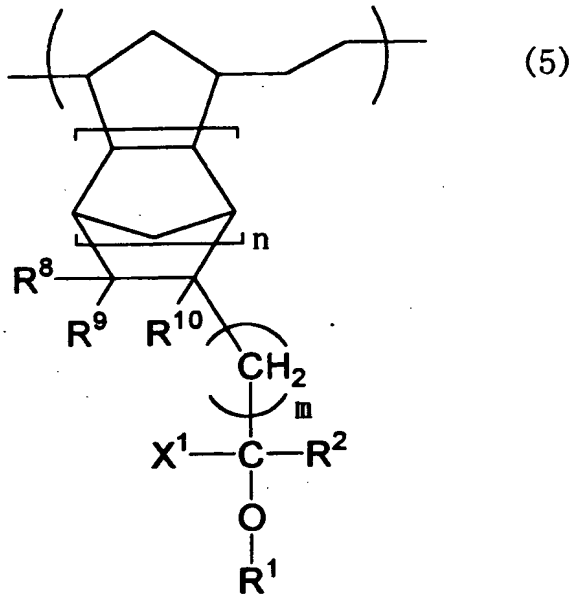


〔一般式 (4) において、 $R^1$  は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数 1～6 のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数 2～7 のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1 価の酸素原子含有極性基または 1 価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は 0～2 の整数であり、 $m$  は 0～3 の整数であり、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を示し、各  $R^7$  は相互に独立に炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの  $R^7$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^7$  が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【請求項 5】 (A) 下記一般式 (5) に示す構造単位 (IV) を有する酸解

離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 5】



(IV)

〔一般式 (5) において、R<sup>1</sup> は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数 2 ～ 7 のアルキルカルボニル基を示し、X<sup>1</sup> は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 1 ～ 10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は相互に独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1 価の酸素原子含有極性基または 1 価の窒素原子含有極性基を示し、n は 0 ～ 2 の整数であり、m は 0 ～ 3 の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、K r F エキシマレーザーあるいは A r F エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用

な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線として $i$ 線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターマイクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、 $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、 $X$ 線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特に $KrF$ エキシマレーザー（波長 $248\text{nm}$ ）あるいは $ArF$ エキシマレーザー（波長 $193\text{nm}$ ）が注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平 $2-27660$ 号公報には、カルボン酸の $t$ -ブチルエステル基またはフェノールの $t$ -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する $t$ -ブチルエステル基あるいは $t$ -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

## 【0003】

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

## 【0004】

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従

来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、 $\alpha$ -ブチルエステル基、 $\alpha$ -ブチルカーボネート基等の $\alpha$ -ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅性感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

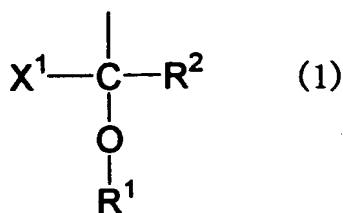
## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、

- (A) 下記一般式(1)で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

## 【化 6】





〔一般式（１）において、 $R^1$  は水素原子、１価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数１～６のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数２～７のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

によって達成される。

【０００７】

以下、本発明を詳細に説明する。

（Ａ）成分

本発明における（Ａ）成分は、前記式（１）で表される構造（以下、「構造（１）」という。）を有する酸解離性基含有樹脂（以下、「樹脂（Ａ）」という。）からなる。

本発明においては、樹脂（Ａ）が構造（１）を有することにより、化学増幅型レジストとして、特に、現像液に対する溶解性に優れ、現像欠陥のない感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【０００８】

一般式（１）において、 $R^1$  の１価の酸解離性基（以下、「酸解離性基（ｉ）」という。）としては、例えば、３級アルキル基、アセタール基、置換メチル基、１－置換エチル基、１－置換プロピル基、１－分岐アルキル基（但し、３級アルキル基を除く。）、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【０００９】

酸解離性基（ｉ）において、３級アルキル基としては、例えば、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、１－メチル－１－エチルプロピル基、１，１－ジメチルブチル基、１－メチル－１－エチルブチル基、１，１－ジメチルペンチル基、１－メチル－１－エチルペンチル基、１，１－ジメチルヘキシル基、１，１－ジメチルヘプチル基、１，１－ジメチルオクチル基等を挙げることができる。

また、アセタール基としては、例えば、  
 メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、n-プロポキシメトキシ基、i-プロ  
 ポキシメトキシ基、n-ブトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基、n-  
 ペンチルオキシメトキシ基、n-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロペンチルオ  
 キシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、  
 1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシ  
 エトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-t-ブトキシエトキシ基、1-  
 n-ペンチルオキシエトキシ基、1-n-ヘキシルオキシエトキシ基、1-シク  
 ロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、(シク  
 ロヘキル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(エトキシ)メトキシ基、  
 (シクロヘキル)(n-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(i-プロ  
 ポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基等  
 を挙げることができる。

【0010】

また、置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル  
 基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベン  
 ジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル  
 基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基  
 、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメ  
 チル基、ブromoベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチ  
 オベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メ  
 トキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカル  
 ボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニル  
 メチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

また、1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチ  
 ルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エ  
 チルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1  
 -フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシ  
 エチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェ

ニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

また、1-置換プロピル基としては、例えば、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。

【0011】

また、1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、1-メチルブチル基等を挙げることができる。

また、シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリー-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリー-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリー-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0012】

また、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイ

ル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピ  
オロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基  
、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル  
基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒド  
ロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基  
、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基  
等を挙げることができる。

さらに、環式酸解離性基としては、例えば、3-オキソシクロヘキシル基、テ  
トラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基  
、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メト  
キシテトラヒドロピラニル基、2-オキソ-4-メチル-4-テトラヒドロピラ  
ニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェ  
ン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

#### 【0013】

これらの酸解離性基(i)のうち、t-ブチル基、1-メトキシエトキシ基、  
1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、メトキシメチ  
ル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシ  
エチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、  
1-エトキシプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テ  
トラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

#### 【0014】

また、 $R^1$ の酸解離性基をもたない炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状、分  
岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n  
-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基  
、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、シ  
クロヘキシル基等が好ましい。

#### 【0015】

また、 $R^1$ の酸解離性基をもたない炭素数2~7のアルキルカルボニル基は、

直鎖状、分岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*i*-ブチルカルボニル基、*n*-ペンチルカルボニル基、*i*-ペンチルカルボニル基、*n*-ヘキシルカルボニル基、*i*-ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等を挙げることができる。

これらのアルキルカルボニル基のうち、特に、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

#### 【0016】

一般式(1)における $R^1$ としては、特に、水素原子、前記好ましい酸解離性基(i)、メチル基、エチル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

#### 【0017】

次に、 $X^1$ の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-*n*-プロピル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-*i*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

#### 【0018】

次に、 $R^2$ の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、

例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基等が好ましい。

# 【0019】

また、 $R^2$  の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-*n*-プロピル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-*i*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、2-フルオロ-2-メチルプロピル基、1-フルオロ-1-メチルプロピル基、1-フルオロ-*n*-ペンチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-*n*-ペンチル基、1-フルオロ-*n*-ヘキシル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロ-*n*-ヘキシル基、1-フルオロ-*n*-ヘプチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ヘプチル基、7, 7, 7-トリフルオロ-*n*-ヘプチル基、1-フルオロ-*n*-オクチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-オクチル基、8, 8, 8-トリフルオロ-*n*-オクチル基、2-フルオロ-2-エチルヘキシル基、1-フルオロ-*n*-ノニル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ノニル基、9, 9, 9-トリフルオロ-*n*-ノニル基、1-フルオロ-*n*-デシル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-デシル基、10, 10, 10-トリフルオロ-*n*-デシル基等を挙げることができる。

これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

【0020】

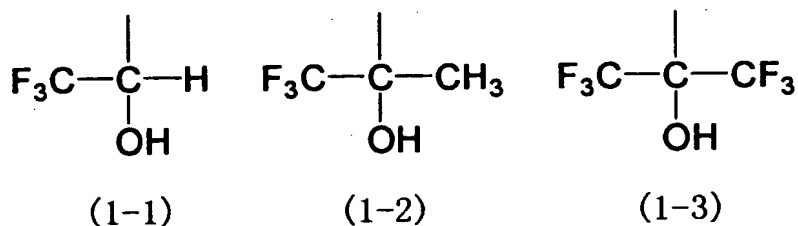
一般式(2)における $R^2$ としては、特に、水素原子、メチル基、パーフルオロメチル基等が好ましい。

【0021】

構造(1)の好ましい具体例としては、下記式(1-1)～(1-12)で表される構造等を挙げることができる。

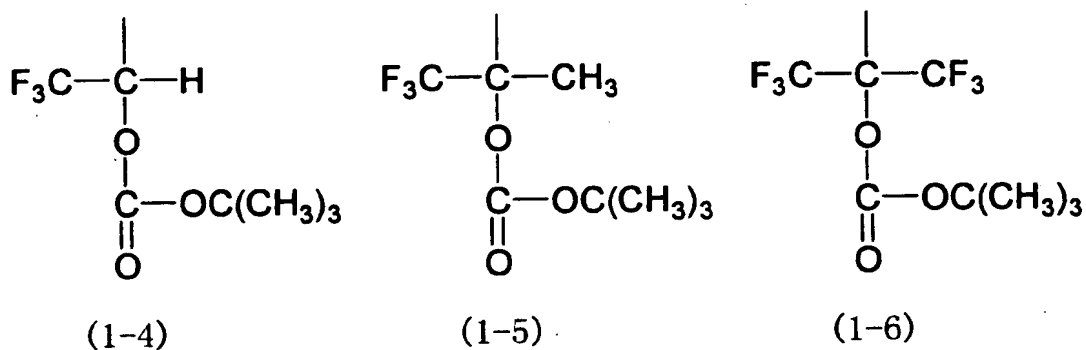
【0022】

【化7】



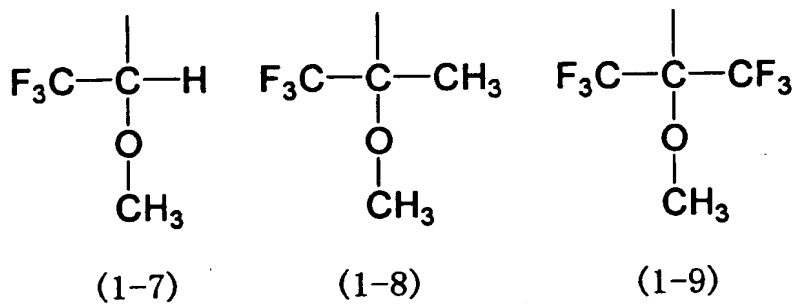
【0023】

【化8】



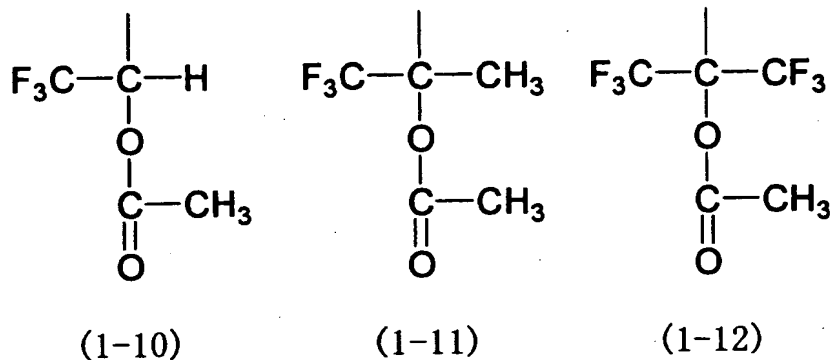
【0024】

【化 9】



【0 0 2 5】

【化 1 0】



【0 0 2 6】

これらの構造 (1) のうち、特に、式 (1-3)、式 (1-6)、式 (1-12) 等が好ましい。

【0 0 2 7】

樹脂 (A) は、構造 (1) を有する酸解離性基含有樹脂である限り、特に限定されるものではなく、付加重合系樹脂、重付加系樹脂、開環重合系樹脂、重縮合系樹脂等の何れでもよいが、放射線に対する透明性等の観点から、芳香族環をもたないか、あるいは芳香族環の含量が可及的に少ない樹脂が好ましい。

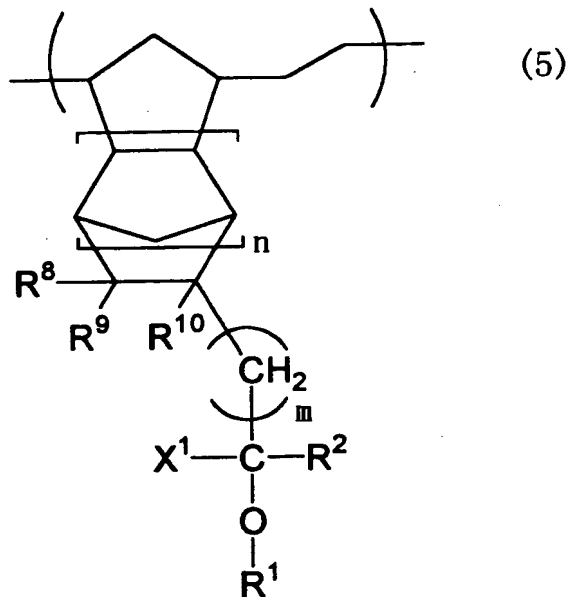
本発明における好ましい樹脂 (A) としては、例えば、下記一般式 (2) に示す繰返し単位 (I) を有する酸解離性基含有樹脂 (以下、「樹脂 (A 1)」という。)、下記一般式 (5) に示す構造単位 (IV) を有する酸解離性基含有樹脂 (以下、「樹脂 (A 2)」という。) 等を挙げることができる。

【0 0 2 8】





【化 12】



(IV)

〔一般式 (5) において、R<sup>1</sup>、X<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は一般式 (1) におけるそれぞれ R<sup>1</sup>、X<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> と同義であり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は相互に独立に水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1 価の酸素原子含有極性基または 1 価の窒素原子含有極性基を示し、n は 0～2 の整数であり、m は 0～3 の整数である。〕

【0030】

まず、樹脂 (A1) について説明する。

一般式 (2) において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0031】

また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> の 1 価の酸素原子含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキ

シ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアシル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。

これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

#### 【0032】

また、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-*n*-プロピル基、2-シアノ-*n*-プロピル基、3-シアノ-*n*-プロピル基、1-シアノ-*n*-ブチル基、2-シアノ-*n*-ブチル基、3-シアノ-*n*-ブチル基、4-シアノ-*n*-ブチル基等の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等を挙げることができる。

これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

#### 【0033】

一般式(2)における  $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

また、一般式(2)における *n* および *m* としてはそれぞれ、0または1が好ましい。

樹脂(A1)において、繰返し単位(I)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

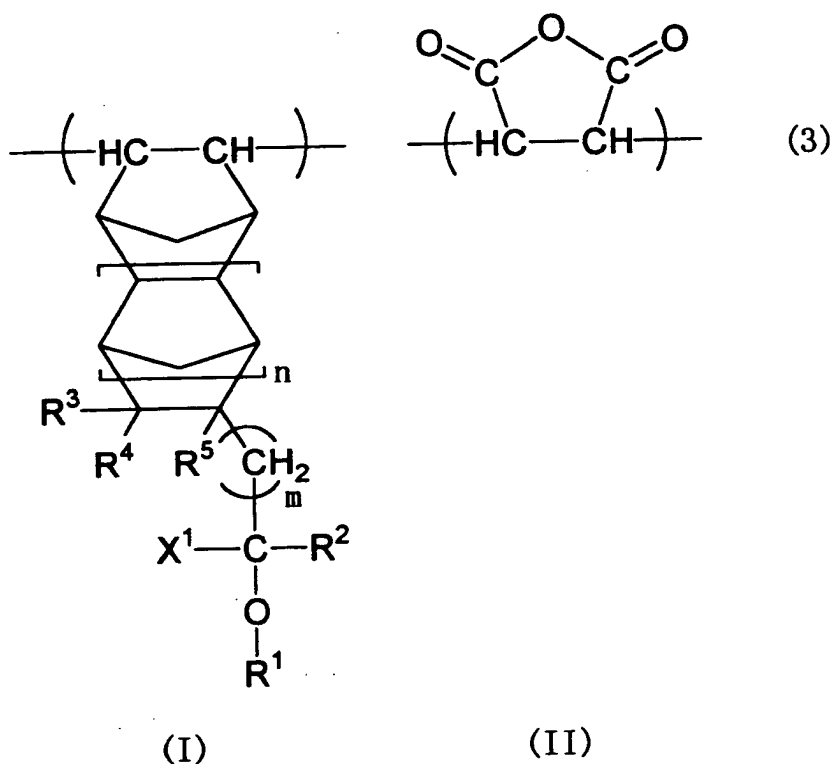
#### 【0034】

本発明における好ましい樹脂(A1)としては、例えば、下記一般式(3)に

示す繰返し単位 (I) と繰返し単位 (II) とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂 (以下、「樹脂 (A1-1)」という。)、下記一般式 (4) に示す繰返し単位 (I) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III) とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂 (以下、「樹脂 (A1-2)」という。) 等を挙げることができる。

【0035】

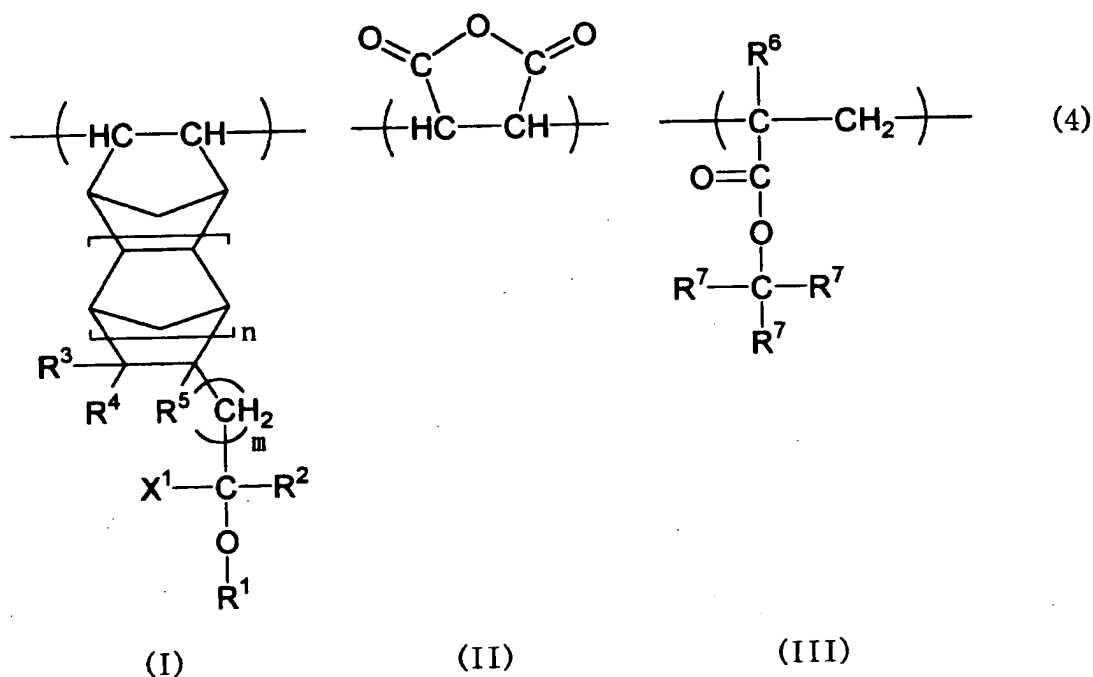
【化13】



〔一般式 (3) において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式 (1) におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式 (2) におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義である。〕

【0036】

【化 14】



〔一般式 (4) において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式 (1) におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式 (2) におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義であり、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を示し、各  $R^7$  は相互に独立に炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの  $R^7$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^7$  が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【0037】

一般式 (4) において、 $R^7$  の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

## 【0038】

また、 $R^7$  の炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、および何れか 2 つの  $R^7$  が相互に結合して形成した炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの 1 価または 2 価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

## 【0039】

また、前記 1 価または 2 価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数 2～5 の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を 1 種以上あるいは 1 個以上有する基を挙げることができる。

これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0040】

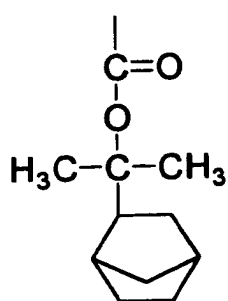
一般式(4)における繰返し単位(III)中の基 $-COO-C(R^7)_3$ は、そのカルボニルオキシ基( $COO-$ )と $-C(R^7)_3$ との間が酸の存在下で解離するものであり、以下では、基 $-COO-C(R^7)_3$ を酸解離性基(ii)という。

【0041】

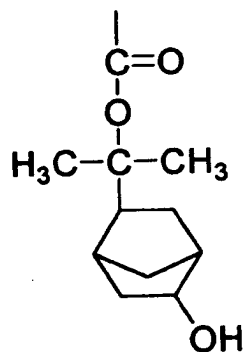
酸解離性基(ii)の好ましい具体例としては、 $t$ -ブトキシカルボニル基や、下記式(ii-1)～(ii-57)で表される基等を挙げることができる。

【0042】

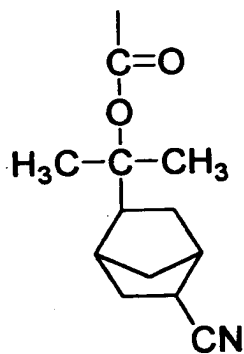
【化15】



(ii-1)



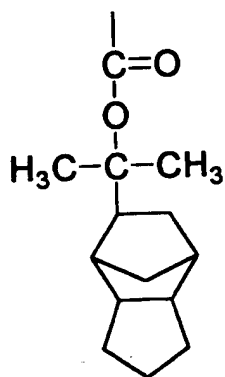
(ii-2)



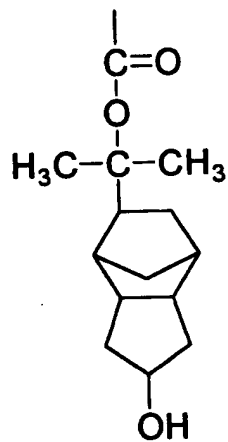
(ii-3)

【0043】

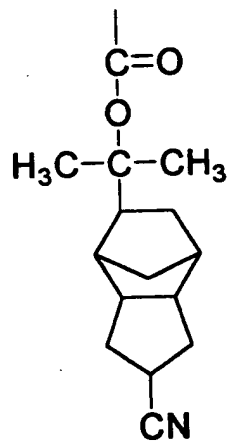
【化 1 6】



(ii-4)



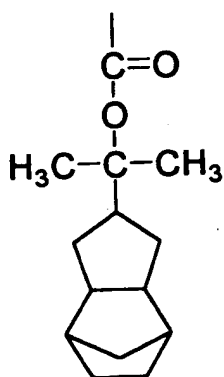
(ii-5)



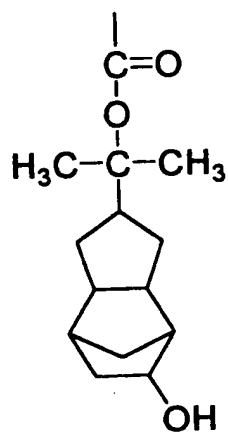
(ii-6)

【0 0 4 4】

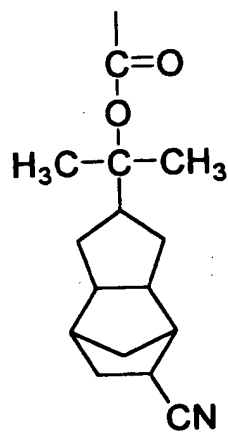
【化 1 7】



(ii-7)



(ii-8)

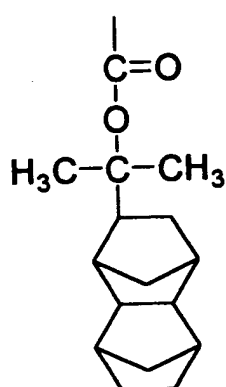


(ii-9)

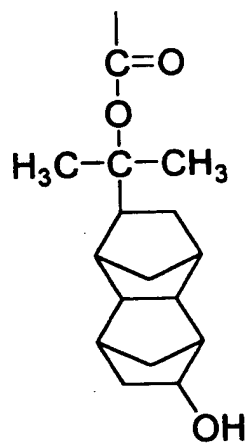
【0 0 4 5】



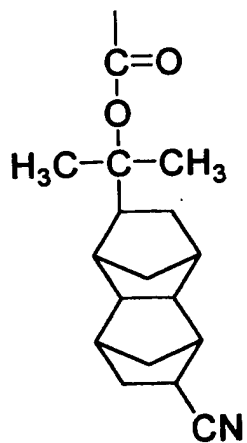
【化 18】



(ii-10)



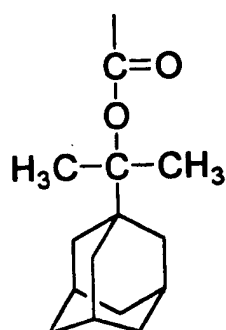
(ii-11)



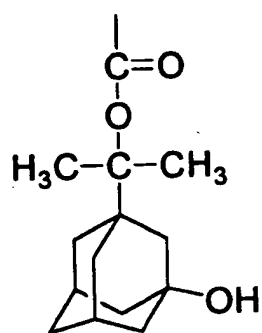
(ii-12)

【0046】

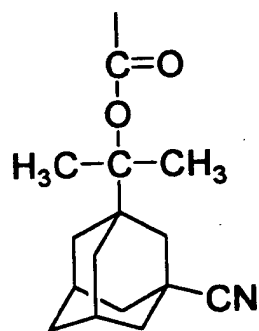
【化 19】



(ii-13)



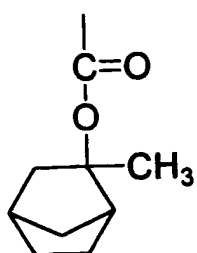
(ii-14)



(ii-15)

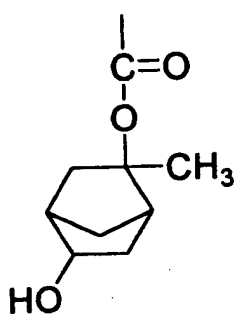
【0047】

【化 2 0】

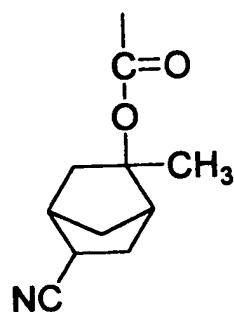


(ii-16)

【0 0 4 8】

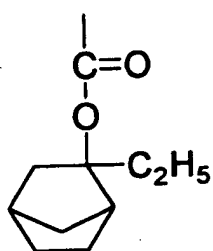


(ii-17)



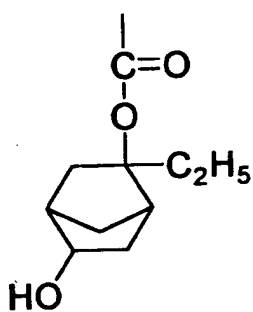
(ii-18)

【化 2 1】

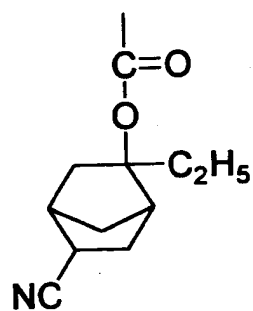


(ii-19)

【0 0 4 9】

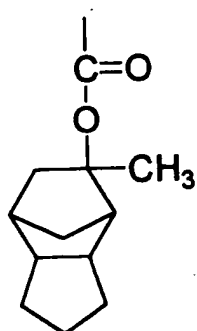


(ii-20)

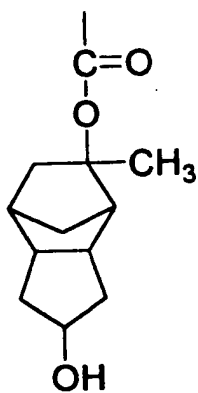


(ii-21)

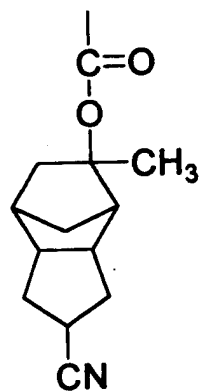
【化 2 2】



(ii-22)



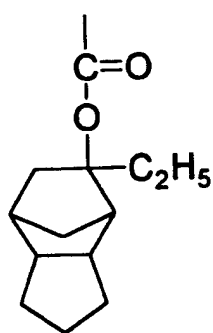
(ii-23)



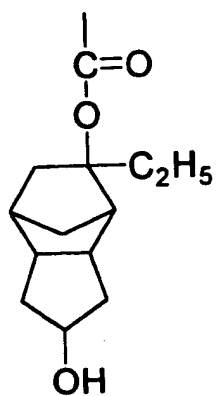
(ii-24)

【0 0 5 0】

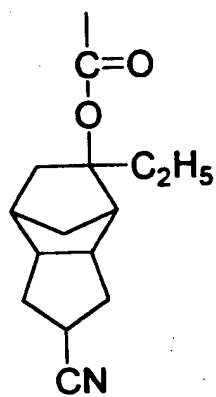
【化 2 3】



(ii-25)



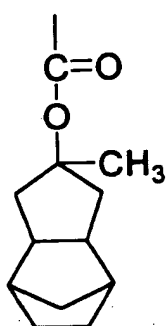
(ii-26)



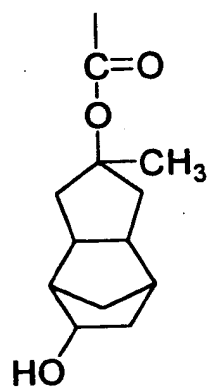
(ii-27)

【0 0 5 1】

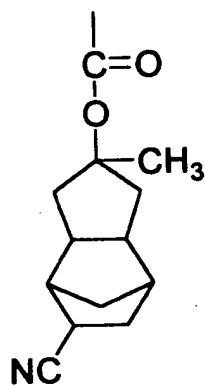
【化 2 4】



(ii-28)



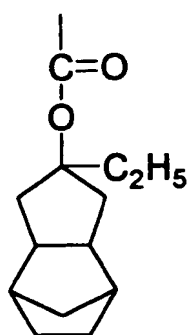
(ii-29)



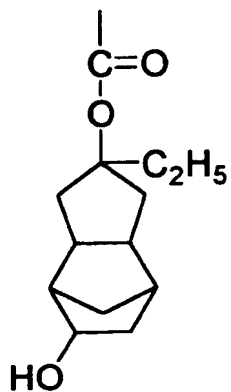
(ii-30)

【0 0 5 2】

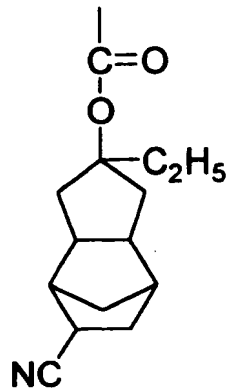
【化 2 5】



(ii-31)



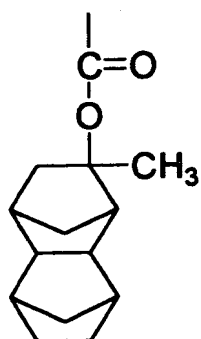
(ii-32)



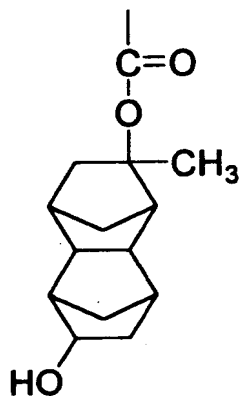
(ii-33)

【 0 0 5 3】

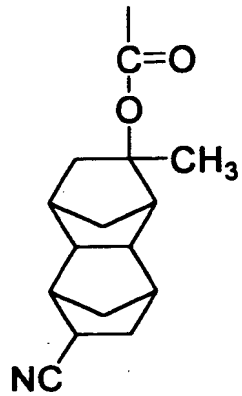
【化 2 6】



(ii-34)



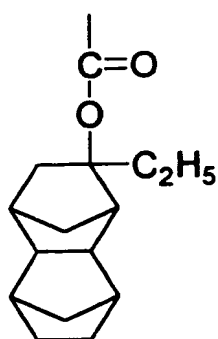
(ii-35)



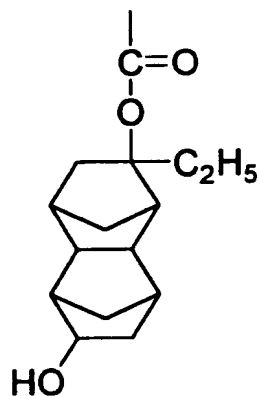
(ii-36)

【 0 0 5 4】

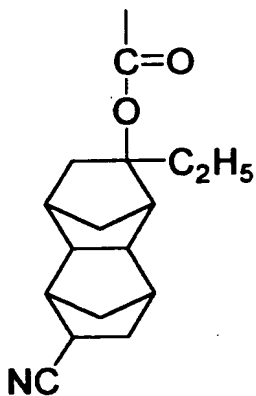
【化 2 7】



(ii-37)



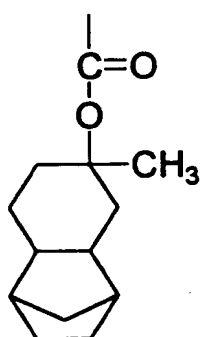
(ii-38)



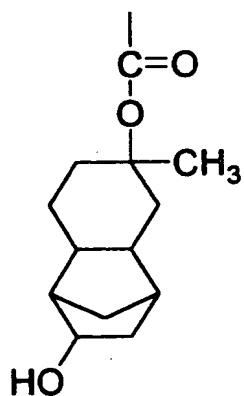
(ii-39)

【 0 0 5 5】

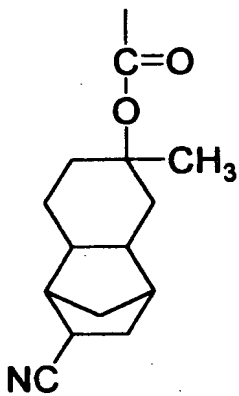
【化 2 8】



(ii-40)



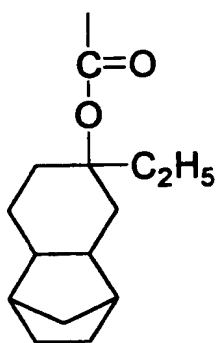
(ii-41)



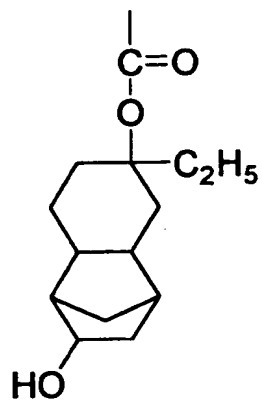
(ii-42)

【 0 0 5 6】

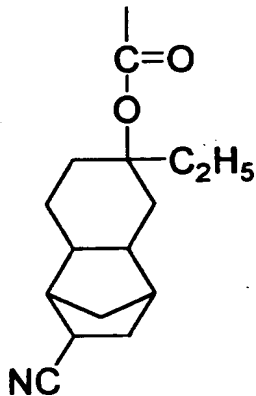
【化 2 9】



(ii-43)



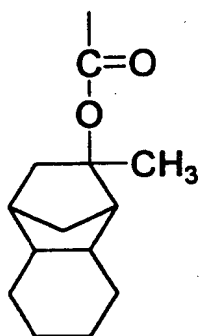
(ii-44)



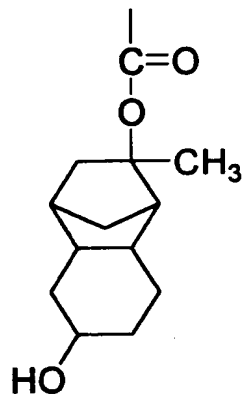
(ii-45)

【 0 0 5 7】

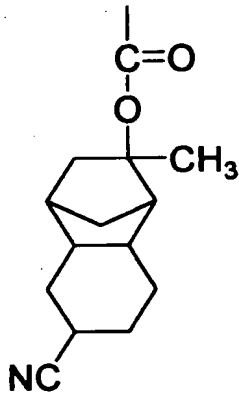
【化 3 0】



(ii-46)



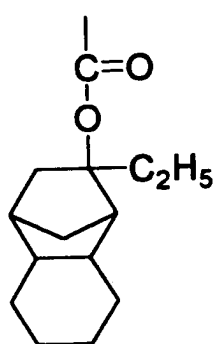
(ii-47)



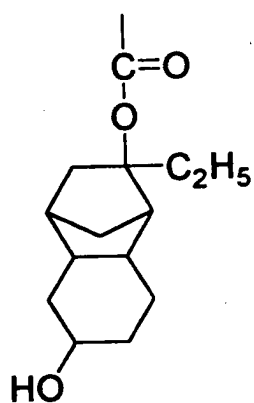
(ii-48)

【 0 0 5 8】

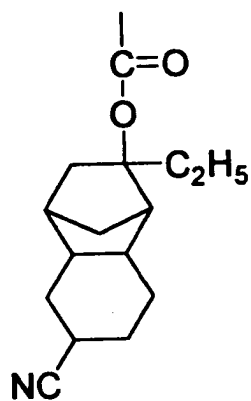
【化 3 1】



(ii-49)



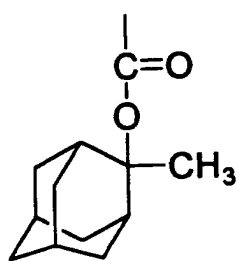
(ii-50)



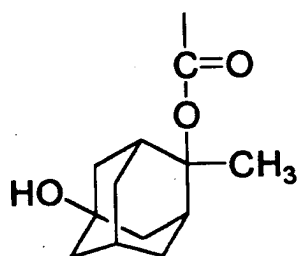
(ii-51)

【0059】

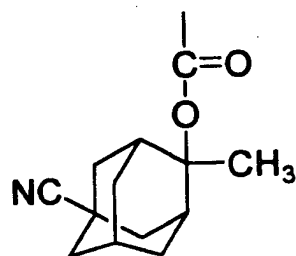
【化 3 2】



(ii-52)



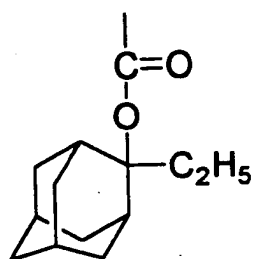
(ii-53)



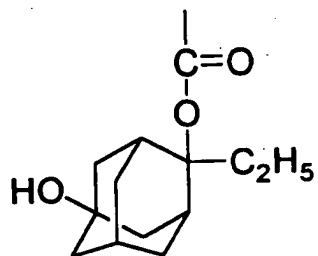
(ii-54)

【0060】

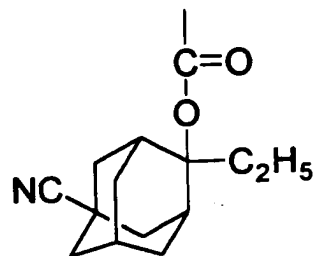
【化 3 3】



(ii-55)



(ii-56)



(ii-57)

【0061】

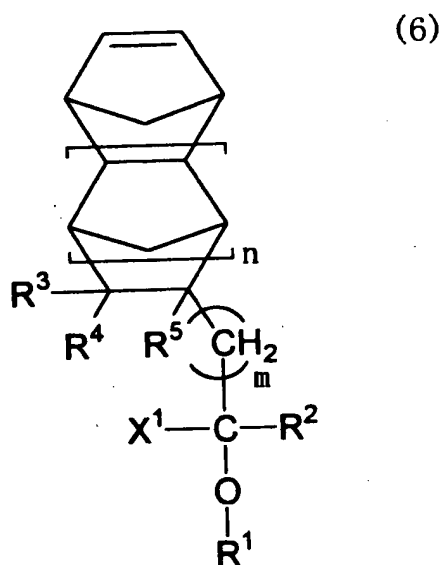
これらの酸解離性基 (ii) のうち、*t*-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基や、式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基等が好ましい。

【0062】

樹脂 (A1)、樹脂 (A1-1) および樹脂 (A1-2) における繰返し単位 (I) を与える単量体としては、例えば、下記一般式 (6) で表される化合物 (以下、「ノルボルネン誘導体 ( $\alpha 1$ )」という。) を挙げることができる。

【0063】

【化34】



【0064】

〔一般式 (6) において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式 (1) におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式 (2) におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義である。〕

【0065】

ノルボルネン誘導体 ( $\alpha 1$ ) のうち、 $n=m=0$  の化合物の具体例としては、5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2. 2.



1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メトキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

等を挙げることができる。

#### 【0066】

また、ノルボルネン誘導体 ( $\alpha 1$ ) のうち、 $n=0$  および  $m=1$  の化合物の具体例としては、

5-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ  
 [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-ヒドロキシエチル] ビシクロ  
 [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- (2-トリフルオロメチル-2-メトキシエチル) ビシクロ [ 2. 2. 1]  
 ヘプト-2-エン、  
 5- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メトキシエチル) ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-メトキシエチル] ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル] ビシクロ  
 [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-メチルカルボニルオキシエチル] ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2-トリフルオロメチル-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ [ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン  
 等を挙げることができる。

【0067】

また、ノルボルネン誘導体 ( $\alpha 1$ ) のうち、 $n=1$  および  $m=0$  の化合物の具体例としては、

8- (2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル) テトラシクロ [ 4.  
 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、  
 8- (2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル) テトラ

シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-t-ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-t-ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
 8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-t-ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン  
 等を挙げることができる。

【0068】

また、ノルボルネン誘導体(α1)のうち、n=1およびm=1の化合物の具体例としては、

8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-ヒドロキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- (2-トリフルオロメチル-2-メトキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メトキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-メトキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2-トリフルオロメチル-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- (2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
 8- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン  
 等を挙げる事ができる。

【0069】

これらのノルボルネン誘導体 ( $\alpha 1$ ) のうち、

5- (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5- (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル) ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボ  
ニルオキシエチル) ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-tert-ブトキシ  
カルボニルオキシエチル) ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ  
[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル] ビシクロ[  
2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチ  
ル] ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキ  
シエチル] ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0070】

8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエ  
チル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチ  
ル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボ  
ニルオキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-  
エン、

8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-tert-ブトキシ  
カルボニルオキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ  
-3-エン、

8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] テトラシ  
クロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル] テトラシク  
ロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチ  
ル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等が好ましい。

ノルボルネン誘導体( $\alpha$ 1)は、American Chemical Society Symposium(1998)において、Hiroshi Ito らにより発表された方法(予稿集208~211頁参照)により合成することができる。

#### 【0071】

また、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)における繰返し単位(II)を与える単量体は、無水マレイン酸からなる。無水マレイン酸は、ノルボルネン誘導体( $\alpha$ 1)および後述するノルボルネン、ノルボルネン誘導体( $\beta$ -1)や他のノルボルネン誘導体との共重合性が高く、無水マレイン酸を共重合させることにより、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)の分子量を所望の値にまで大きくすることができる。

また、樹脂(A1-2)における繰返し単位(III)を与える単量体は、(メタ)アクリル酸中のカルボキシル基を、酸解離性基(ii)に変換した化合物からなる。

樹脂(A1-2)において、繰返し単位(III)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

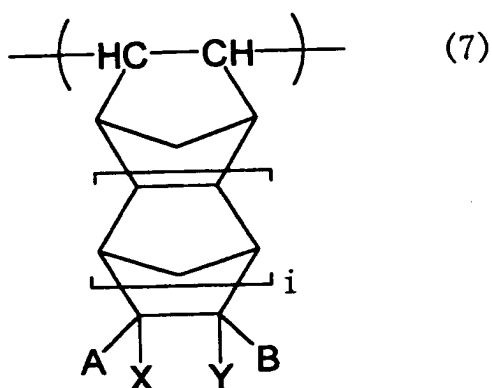
#### 【0072】

樹脂(A1)、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)は、前記繰返し単位(I)、繰返し単位(II)および繰返し単位(III)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位(a)」という。)を1種以上有することができる。

他の繰返し単位(a)としては、例えば、下記一般式(7)で表される酸解離性基含有繰返し単位(以下、「繰返し単位(7)」という。)を挙げることができる。

#### 【0073】

【化 3 5】



〔一般式 (7) において、A および B は相互に独立に水素原子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる炭素数 20 以下の酸解離性基を示し、かつ A および B の少なくとも 1 つが該酸解離性基であり、X および Y は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状の 1 価のアルキル基を示し、i は 0 ～ 2 の整数である。〕

【0 0 7 4】

一般式 (7) において、A および B の酸解離性基（以下、「酸解離性基 (iii)」という。）としては、例えば、前記酸解離性 (ii) のほか、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニル基等

のアラルキルオキシカルボニル基；

【0075】

1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-i-プロポキシエトキシカルボニル基、1-n-ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アリーロキシエトキシカルボニル基；

1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルベンジルオキシ)エトキシカルボニル基、1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェネチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

【0076】

メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシ



カルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；

フェノキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；

ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

【0077】

2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、2-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、2-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の2-アルコキシカルボニルエチル基；

2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；

2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、

テトラヒドロフランニルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基

等を挙げることができる。

【0078】

これらの酸解離性基 (iii)のうち、*t*-ブトキシカルボニル基や、式 (ii-1)

、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基のほか、基  $-COOR'$  [但し、 $R'$  は炭素数 1~19 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。] または基  $-COOCH_2COOR''$  [但し、 $R''$  は炭素数 1~17 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。] に相当するものが好ましい。

【0079】

また、X および Y の炭素数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

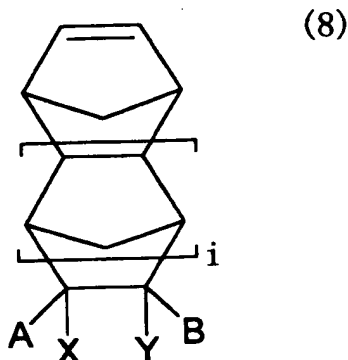
また、一般式 (5) における *i* としては、0 または 1 が好ましい。

【0080】

繰返し単位 (7) を与える単量体としては、例えば、下記一般式 (8) で表される化合物 (以下、「ノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1)」という。) を挙げることができる。

【0081】

【化 36】



[一般式 (8) において、A、B、X、Y および *i* は一般式 (7) のそれぞれ A、B、X、Y および *i* と同義である。]

【0082】

ノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1) としては、例えば、  
 一般式 (8) で、A および B の一方または両方が前記酸解離性基 (ii) であり、  
 A および B の残り、X 並びに Y が水素原子であり、i が 0 である各化合物；  
 一般式 (8) で、A および B の一方または両方が前記酸解離性基 (ii) であり、  
 A および B の残り、X 並びに Y が水素原子であり、i が 1 である各化合物のほか

、  
 5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-エトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-n-プロポキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-i-プロポキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-n-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-(2'-メチルプロポキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-  
 エン、  
 5-(1'-メチルプロポキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-  
 エン、  
 5-t-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-シクロペンチルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン  
 、  
 5-(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]  
 ヘプト-2-エン、  
 5-シクロヘキシルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン  
 、  
 5-(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]  
 ヘプト-2-エン、  
 5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.  
 1]ヘプト-2-エン、  
 5-フェノキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、  
 5-(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2

-エン、

5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプト-2-エン、

5-tert-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

【0083】

5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン

5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン

5-メチル-5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-i-プロポキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-(2'-メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-(1'-メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-(4'-tert-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシク

ロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

【0084】

5, 6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(エトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(n-プロポキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(i-プロポキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(2'-メチルプロポキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(1'-メチルプロポキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(シクロペンチルオキシカルボニル)ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト

-2-エン、

5, 6-ジ(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2  
. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト  
-2-エン、

5, 6-ジ(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2  
. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2  
. 2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(フェノキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-2-エン

5, 6-ジ(1'-エトキシエトキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプ  
ト-2-エン、

5, 6-ジ(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ[ 2.  
2. 1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2.  
1 ]ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(テトラヒドロフランルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ]  
ヘプト-2-エン、

5, 6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ビシクロ[ 2. 2. 1 ]  
ヘプト-2-エン、

【0085】

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ドデカー  
3-エン、

8-エトキシカルボニルテトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ドデカー  
3-エン、

8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ド  
デカー3-エン、

8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ド

デカ-3-エン、

8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデ

カ-3-エン、

8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-シクロペンチルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

【0086】

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、



8-メチル-8-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4  
 . 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4  
 . 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4  
 . 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

【0087】

8, 9-ジ(メトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$   
 ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(エトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$   
 ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(*n*-プロポキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
 $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(*i*-プロポキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
 $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(*n*-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
 $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(2'-メチルプロポキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  
 $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(1'-メチルプロポキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  
 $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(*t*-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
 $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(シクロペンチルオキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  
 $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)テトラシクロ[4  
 . 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)テトラシクロ[4. 4. 0.  
 $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデカ-3-エン

等を挙げることができる。

#### 【0088】

これらのノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1) のうち、一般式 (8) で、AおよびBの一方または両方が、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である化合物；一般式 (8) で、AおよびBの一方または両方が、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (

ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である化合物や、5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等が好ましい。

また、これらの好ましいノルボルネン誘導体(β-1)は、後述する樹脂(A2)における他の繰返し単位(b)を与える好ましい単量体として使用することができる。

【0089】

繰返し単位(7)以外の他の繰返し単位(a)を与える単量体としては、例えば、

ノルボルネン(即ち、ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン)、

5-メチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-エチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-ヒドロキシピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-ヒドロキシメチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-エチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-ヒドロキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン

、  
8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-フルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-フルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3

-エン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-

3-エン、

8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-

-3-エン、

8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-

エン、

8, 9-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-

エン、

8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.

1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.

1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.

1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-

-3-エン、

8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.

1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

【0090】

8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

ドデカ-3-エン、

8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.

1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.

4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.

4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0

$1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[ 4. 4.  
 $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロボキシテトラシクロ[ 4.  
 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)  
 )テトラシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロピル-9-トリフルオロメチ  
 ルテトラシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot$   
 $1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[ 4. 4.  
 $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[ 4. 4.  
 $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン、  
 8-メチル-8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシ  
 クロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$  ]ドデカ-3-エン  
 等のノルボルネンあるいはその誘導体(以下、これらをまとめて「ノルボルネン  
 系化合物( $\beta$ -2)」という。) ;

【0091】

ジシクロペンタジエン、トリシクロ[ 5. 2.  $1 \cdot 0^{2,6}$  ]デカ-8-エン、ト  
 リシクロ[ 5. 2.  $1 \cdot 0^{2,6}$  ]デカ-3-エン、トリシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot$   
 $1^{2,5}$  ]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[ 6. 2.  $1 \cdot 0^{1,8}$  ]ウンデカ-9  
 -エン、トリシクロ[ 6. 2.  $1 \cdot 0^{1,8}$  ]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ  
 [ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10} \cdot 0^{1,6}$  ]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラ  
 シクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10} \cdot 0^{1,6}$  ]ドデカ-3-エン、8-エチリ  
 デンテトラシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,12}$  ]ドデカ-3-エン、8-エチ  
 リデンテトラシクロ[ 4. 4.  $0 \cdot 1^{2,5} \cdot 1^{7,10} \cdot 0^{1,6}$  ]ドデカ-3-エン  
 、ペンタシクロ[ 6. 5.  $1 \cdot 1^{3,6} \cdot 0^{2,7} \cdot 0^{9,13}$  ]ペンタデカ-4-エン

、ペンタシクロ[ 7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup> ]ペンタデカ-3-エン等の他の脂環式不飽和化合物；

【0092】

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-プロピル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-(4'-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ) アクリル酸1-メチルアダマンチル等の(メタ) アクリル酸エステル類；

α-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等のα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

【0093】

α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-メトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-エトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-n-プロポキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-i-プロポキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-n-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ) アクリロイルオキシ-β-

(2-メチルプロポキシ)カルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -(1-メチルプロポキシ)カルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -t-ブトキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -シクロヘキシルオキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -フェノキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、

【0094】

$\alpha$ -メトキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -エトキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -n-プロポキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -i-プロポキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -n-ブトキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(2-メチルプロポキシ)カルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(1-メチルプロポキシ)カルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -t-ブトキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -シクロヘキシルオキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -フェノキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -

ブチロラクトン、 $\alpha$ -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ - $\epsilon$ -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン

等の酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0095】

$\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -フルオロ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -メトキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、

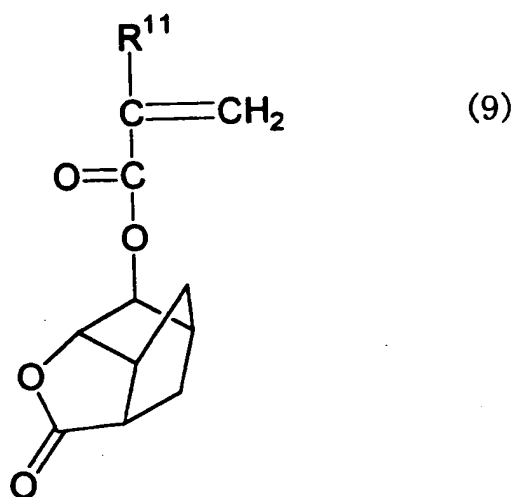
$\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -フルオロ- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -エチル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メトキシ- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\delta$ -メバロノラクトン等の酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0096】

下記一般式(9)で表される化合物；



【化 37】



〔一般式 (9) において、 $R^{11}$  は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0097】

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ) アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸 (無水物) 類；

(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-カルボキシブチル、(メタ) アクリル酸 4-カルボキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸のカルボキシシル基含有エステル類；

前記不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類のカルボキシル基を、前記酸解離性基 (i) に変換した化合物等の単官能性単量体や、

## 【 0 0 9 8 】

メチレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ビス (2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ (メタ) アクリレート、1, 3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ (メタ) アクリレート、1, 2-アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ (メタ) アクリレート等の多官能性単量体を挙げるができる。

## 【 0 0 9 9 】

樹脂 (A 1) において、繰返し単位 (I) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~100モル%、好ましくは1~90モル%、さらに好ましくは5~80モル%である。この場合、繰返し単位 (I) の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

## 【 0 1 0 0 】

樹脂 (A 1-1) において、繰返し単位 (I) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは1~40モル%、さらに好ましくは5~40モル%である。この場合、繰返し単位 (I) の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位 (II) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。この場合、繰返し単位 (II) の含有率が1モル%未満では、共重合性が低下し

、また得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方 5 0 モル%を超えると、樹脂 (A 1-1) を製造する重合時に、繰返し単位 (II) を与える単量体である無水マレイン酸が未反応のまま残留するおそれがあり、好ましくない。

また、他の繰返し単位 (a) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、4 0 モル%以下、好ましくは 3 0 モル%以下である。

#### 【0 1 0 1】

樹脂 (A 1-2) において、繰返し単位 (I) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1 ~ 5 0 モル%、好ましくは 5 ~ 5 0 モル%、さらに好ましくは 5 ~ 4 5 モル%である。この場合、繰返し単位 (I) の含有率が 1 モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方 5 0 モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位 (II) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1 ~ 5 0 モル%、好ましくは 5 ~ 5 0 モル%、さらに好ましくは 5 ~ 4 5 モル%である。この場合、繰返し単位 (II) の含有率が 1 モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方 5 0 モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位 (III) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1 ~ 6 0 モル%、好ましくは 5 ~ 6 0 モル%、さらに好ましくは 1 0 ~ 6 0 モル%である。この場合、繰返し単位 (III) の含有率が 1 モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方 6 0 モル%を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下し、スカム等の現像残りが発生しやすくなる傾向がある。

また、他の繰返し単位 (a) の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、4 0 モル%以下、好ましくは 3 0 モル%以下である。

#### 【0 1 0 2】

樹脂 (A 1) は、例えば、ノルボルネン誘導体 ( $\alpha$  1) を、好ましくは、無水マレイン酸、あるいは無水マレイン酸および繰返し単位 (III) を与える単量体と共に、場合によりさらに他の繰返し単位 (a) を与える単量体の存在下で、ヒド

ロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～90℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

#### 【0103】

本発明における樹脂(A1)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A1)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

#### 【0104】

次に、樹脂(A2)について説明する。

一般式(5)において、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

また、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  の1価の酸素原子含有極性基としては、例えば、

ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアシル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。

これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0105】

また、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-n-プロピル基、2-シアノ-n-プロピル基、3-シアノ-n-プロピル基、1-シアノ-n-ブチル基、2-シアノ-n-ブチル基、3-シアノ-n-ブチル基、4-シアノ-n-ブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基；

等を挙げることができる。

これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0106】

一般式(5)における $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

また、一般式(5)におけるnおよびmとしてはそれぞれ、0または1が好ましい。

樹脂 (A2) において、構造単位 (IV) は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

## 【0107】

樹脂 (A2) において、構造単位 (IV) は、例えば、ノルボルネン誘導体 ( $\alpha$ 1) を表す一般式 (6) における  $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  をそれぞれ  $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  に置き換えた化合物 (以下、「ノルボルネン誘導体 ( $\alpha$ 2)」という。) を、後述するメタセシス触媒による開環重合することにより形成することができる。

また、樹脂 (A2) は、メタセシス触媒による開環重合することにより形成される他の構造単位 (以下、「他の構造単位 (b)」という。) を1種以上有することができる。

他の構造単位 (b) を与える単量体としては、例えば、樹脂 (A1) について挙げたノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1)、ノルボルネン系化合物 ( $\beta$ -2) や他の脂環式不飽和化合物と同様の化合物等を挙げることができる。

## 【0108】

樹脂 (A2) において、構造単位 (IV) の含有率は、全構造単位に対して、通常、1~100モル%、好ましくは5~90モル%、さらに好ましくは10~80モル%である。この場合、構造単位 (IV) の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

## 【0109】

樹脂 (A2) は、例えば、ノルボルネン誘導体 ( $\alpha$ 2) を、場合により、ノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1)、ノルボルネン系化合物 ( $\beta$ -2)、他の脂環式不飽和化合物等の開環共重合可能な化合物と共に、メタセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で、開環 (共) 重合させることにより製造することができる。

## 【0110】

前記メタセシス触媒は、通常、W、MoまたはReの化合物の群から選ばれる少なくとも1種 (以下、「特定遷移金属化合物」という。) と、デミングの周期律表IA、IIA、IIIA、IVAあるいはIVB族金属の化合物からなり、金属-炭素結合または金属-水素結合を有する化合物の群から選ばれる少なくとも1種 (

以下、「特定有機金属化合物等」という。)との組み合わせからなる。

特定遷移金属化合物としては、例えば、W、MoまたはReのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。これらの化合物のうち、WまたはMoの化合物、より具体的にはWまたはMoのハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。

また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン ( $P(C_6H_5)_3$ )、ピリジン ( $NC_5H_5$ )等により配位された化合物であることもできる。

#### 【0111】

特定遷移金属化合物の具体例としては、 $WCl_6$ 、 $WCl_5$ 、 $WCl_4$ 、 $WBr_6$ 、 $WF_6$ 、 $WI_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_3$ 、 $WOCl_4$ 、 $WOCl_3$ 、 $WOBr_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOBr_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $WO_2(acac)_2$  (但し、acacはアセチルアセトネート残基を示す。)、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_5$  (但し、OCORはカルボン酸残基を示す。)、 $Mo(OCOR)_5$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot NC_5H_5$ 、 $W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$ 等を挙げることができる。

これらの化合物のうち、特に $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 等が好ましい。

前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する2種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

#### 【0112】

次に、特定有機金属化合物等の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_5H_{11}Na$ 、

$C_6H_5Na$ 、 $CH_3MgI$ 、 $C_2H_5MgBr$ 、 $CH_3MgBr$ 、 $n-C_3H_7MgCl$ 、 $t-C_4H_9MgCl$ 、  
 $CH_2=CHCH_2MgCl$ 、 $(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_2H_5)_4$ 、 $(CH_3)_3B$ 、  
 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $CH_3AlCl_2$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、  
 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、  
 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、  
 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、  
 $(C_6H_5)_3Al$ 、 $(CH_3)_4Ga$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(n-C_4H_9)_4Sn$ 、 $(C_2H_5)_3SnH$ 、 $LiH$ 、 $NaH$ 、  
 $B_2H_6$ 、 $NaBH_4$ 、 $AlH_3$ 、 $LiAlH_4$ 、 $TiH_4$ 等を挙げることができる。

これらの化合物のうち、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $CH_3AlCl_2$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、  
 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、  
 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、  
 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 等が好ましい。

前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、特定遷移金属化合物：特定有機金属化合物等が、通常、1：1～1：100、好ましくは1：2～1：50の範囲である。

### 【 0 1 1 3 】

前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合わせからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤①～⑨の1種以上をさらに添加することとできる。

活性化剤①：B、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、  
 $BF_3 \cdot O(n-C_4H_9)_2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ 、  
 $BF_3 \cdot CO(NH_2)_2$ 、 $BF_3 \cdot N(C_2H_4OH)_3$ 、 $BF_3 \cdot$ ピペリジン、  
 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 等のほう素化合物； $Si(OC_2H_5)_4$ 、  
 $Si(Cl)_4$ 等のけい素化合物、

活性化剤②：アルコール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、  
 ジアシルパーオキシド類、

活性化剤③：水、



活性化剤④：酸素、

活性化剤⑤：アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、

活性化剤⑥：エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類、

活性化剤⑦：N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類；アゾベンゼン等のアゾ化合物、

活性化剤⑧：N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等のN-ニトロソ化合物、

活性化剤⑨：トリクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素-塩素結合または硫黄-塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、活性化剤：特定遷移金属化合物が、通常、0.005：1～10：1、好ましくは0.05：1～3.0：1の範囲である。

#### 【0114】

前記開環（共）重合によって得られる樹脂（A2）の分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することが好ましい。

前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィン類；1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン等の $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオレフィン類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；アセチレン類；塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。

これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することがで

きる。

分子量調節剤の使用量は、全モノマー 1 モルに対して、通常、0.005～2 モル、好ましくは 0.02～1.0 モル、さらに好ましくは 0.03～0.7 モルである。

また、開環（共）重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、ブromoヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

#### 【0115】

本発明における樹脂（A2）としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。このような樹脂（A2）は、例えば、前記開環（共）重合における適宜の段階で、あるいは該開環（共）重合に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂（A2）が好ましい。

前記水素付加させた樹脂（A2）における水素付加率は、好ましくは 70% 以上、さらに好ましくは 90% 以上、特に好ましくは 100% である。

前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のオレフィン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。

このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。これらの不均一系触媒は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミ

ニウム系、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。これらの均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂（A2）の色調が優れる点で好ましい。

水素付加反応は、通常、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0～200℃、好ましくは20～180℃で実施することができる。

#### 【0116】

さらに、本発明における樹脂（A2）は、不純物が少ないほど好ましい。この不純物は、主に開環（共）重合に使用される触媒に由来するものであり、レジストとしての観点から特に考慮すべき不純物の例としては、ふっ素、塩素、臭素等のハロゲンや、デミングの周期律表IV族、V族、VI族、VII族およびVIII族の金属等を挙げることができる。

この場合、樹脂（A2）中の残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以下とし、また残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましく、さらに残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以下とし、かつ残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましい。これらの不純物の含有量を前記値以下とすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等に加え、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて半導体を製造する際の歩留り等がさらに改善される。

樹脂（A2）中の不純物を低減する方法としては、残留ハロゲンの場合、①樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出、②樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせや、③これらの方法で純水の代わりにアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液を使用する方法等を挙げることができる。また、残留金属の場合は、前記①～③の方法と同様の方法に加えて、④樹脂を、酸化、還元、配位子交換、対イオン交換等により処理し

て、樹脂中の残留金属の溶剤あるいは水への溶解性を著しく高めてから、前記①～③の方法で処理する方法等を挙げることができる。

これらの不純物を低減する処理は、樹脂（A2）を製造する開環（共）重合後の適宜の段階で実施することができる。

#### 【0117】

本発明における樹脂（A）は酸解離性基を有する。したがって、樹脂（A）中の構造（1）の $R^1$ が酸解離性基（i）以外の基であるときは、例えば、ノルボルネン誘導体（ $\alpha 1$ ）あるいはノルボルネン誘導体（ $\alpha 2$ ）と共重合させる単量体として、酸解離性基を有する他の単量体を使用することが必要である。なお、 $R^1$ が酸解離性基（i）であるときも、酸解離性基を有する他の単量体を共重合させてもよい。

#### 【0118】

樹脂（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」という。）は、通常、3,000～300,000、好ましくは4,000～200,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。この場合、樹脂（A）の $M_w$ が3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂（A）の $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 $M_n$ 」という。）との比（ $M_w/M_n$ ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

本発明において、樹脂（A）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0119】

#### （B）成分

本発明における（B）成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」という。）からなる。

酸発生剤（B）は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂（A）中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液

に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤（B）としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤（B）の例としては、下記のものを挙げることができる。

【0120】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、

ビス（4- $t$ -ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4- $t$ -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ビス（4- $t$ -ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、

シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-

ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0121】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

【0122】

4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1

－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－n－プロポキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、

4－i－プロポキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－i－プロポキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－i－プロポキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、

【0123】

4－n－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－n－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－n－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、

4－t－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－t－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－t－ブトキシカルボニルオキシ－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、

4－(2'－テトラヒドロフラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－(2'－テトラヒドロフラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－(2'－テトラヒドロフラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、

4－(2'－テトラヒドロピラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4－(2'－テトラヒドロピラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、4－(2'－テトラヒドロピラニルオキシ)－1－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn－オクタンスルホネート、



4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメ  
タンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニ  
ウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチ  
ルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、  
1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロ  
メタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフ  
ェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセト  
メチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

、  
1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウ  
ムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ  
フェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート  
、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニ  
ウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート  
等を挙げることができる。

#### 【0124】

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、  
ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメ  
チル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-  
トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(ト  
リクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4'-クロロフ  
ェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、  
ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

好ましいジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4

ースルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0125】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0126】

これらの酸発生剤(B)のうち、特に、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ビス(4- $t$ -ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0127】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、

【0128】

トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオローn-ブタンスルホニルビスクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオローn-オクタンスルホニルビスクロ[ 2. 2. 1 ]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオローn-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオローn-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート  
等が好ましい。

【 0 1 2 9 】

本発明において、酸発生剤 (B) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤 (B) の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂 (A) 100重量部に対して、通常、0. 1~10重量部、好ましくは0. 5~7重量部である。この場合、酸発生剤 (B) の使用量が0. 1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【 0 1 3 0 】

各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤 (B) から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

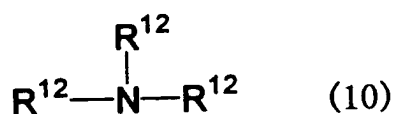
酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理によ

り塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 (10)

【0131】

【化38】



〔一般式 (10) において、各  $\text{R}^{12}$  は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0132】

で表される化合物（以下、「含窒素化合物 (イ)」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物 (ロ)」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物 (ハ)」という。）、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0133】

含窒素化合物 (イ) としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ (シクロ) アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ (シクロ) アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-ペンチルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-ヘプチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-ノニルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ (シクロ) アルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルア

ニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

## 【0134】

含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

## 【0135】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-t-ブ

トキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

#### 【0136】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー-1, 2-プロパンジオール、モルホリ

ン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビスクロ [2, 2, 2] オクタン等を挙げることができる。

【0137】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（イ）、含窒素化合物（ロ）、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0138】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。

このような脂環族添加剤としては、例えば、

1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ $\alpha$ -ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル、デオキシコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 $\alpha$ -ブチル、リトコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、リトコ



ール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラク톤エステル等のリトコール酸エステル類や、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂 (A) 100 重量部に対して、通常、50 重量部以下、好ましくは 30 重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が 50 重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【0139】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n-ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP 341 (信越化学工業 (株) 製)、ポリフロ-No. 75, 同 No. 95 (共栄社化学 (株) 製)、エフトップ EF301, 同 EF303, 同 EF352 (トケムプロダクツ (株) 製)、メガファックス F171, 同 F173 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラード FC430, 同 FC431 (住友スリーエム (株) 製)、アサヒガード AG710, サーフロ S-382, 同 SC-101, 同 SC-102, 同 SC-103, 同 SC-104, 同 SC-105, 同 SC-106 (旭硝子 (株) 製) 等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂 (A) と酸発生剤 (B) との合計 100 重量部に対して、通常、2 重量部以下である。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【 0 1 4 0 】

# 組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エト

キシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0141】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0142】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコー

ルモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

### 【0143】

#### レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤（B）から発生した酸の作用によって、樹脂（A）中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはKrFエキシマレーザー（波長248nm）が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂（A）中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

### 【0144】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-1

88598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

#### 【0145】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0146】

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw :

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：

組成物溶液を石英ガラス上にスピコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0147】

感度（実施例1～18および比較例1）：

基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV30（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC）を用い、表1に示す各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布したのち、ホットプレート上

にて、表 2 に示す条件で P B を行って、膜厚 0. 4  $\mu$  m のレジスト被膜を形成した。

次いで、(株)ニコン製 A r F エキシマレーザー露光装置 (レンズ開口数 0. 5 5、露光波長 1 9 3 n m) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表 2 に示す条件で P E B を行ったのち、2. 3 8 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (実施例 1 ~ 1 8) または 2. 3 8  $\times$  1 / 5 0 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (比較例 1) により、2 5  $^{\circ}$  C で 1 分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 0. 1 8  $\mu$  m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。感度 (実施例 1 9) :

基板として、シブレー社製シリコンウェハー基板 (A R - 1 9) を用い、表 1 に示す組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、表 2 に示す条件で P B を行って、膜厚 0. 4  $\mu$  m のレジスト被膜を形成した。

次いで、露光装置として I S I ミニステッパー (レンズ開口率 0. 6 0、露光波長 1 9 3 n m) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表 2 に示す条件で P E B を行ったのち、2. 3 8 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、2 5  $^{\circ}$  C で 1 分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 0. 1 5  $\mu$  m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【 0 1 4 8 】

解像度 :

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像欠陥 :

光学顕微鏡により現像欠陥の有無および程度を観察し、さらにケー・エル・エー・テンコール (株) 製の K L A 欠陥検査装置を用いて、下記手順により評価した。

K L A 欠陥検査装置を用いる評価手順：

寸法  $0.15 \mu\text{m}$  以上の欠陥を検出できるように感度を設定した K L A 欠陥検査装置を用い、アレイモードにて観察して、比較用イメージとピクセル単位の重ね合わせにより生じる差異から抽出されるクラスターおよびアンクラスターのウエハー 1 枚当たりの欠陥総数を測定した。

パターン形状：

線幅  $0.20 \mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の方形状断面の下辺寸法  $L_1$  と上下辺寸法  $L_2$  とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_2 / L_1 \leq 1$  を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとした。

【0 1 4 9】

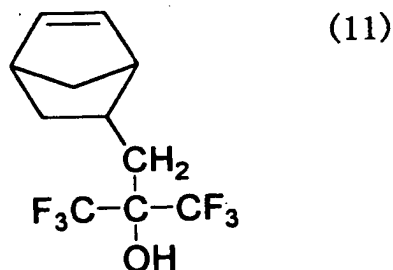
〈単量体の合成〉

合成例 1

内容積 500 ミリリットルのオートクレープに、アルゴン雰囲気下で、シクロペンタジエン 22 g、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) - 3-ブテノール 109 g およびハイドロキノン 450 mg を仕込み、 $170^\circ\text{C}$  で 17 時間加熱した。その後、反応溶液を蒸留して、下記式 (11) で表される 5-〔2, 2-ビス (トリフルオロメチル) - 2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン 70 g を得た。

【0 1 5 0】

【化 3 9】



【0 1 5 1】

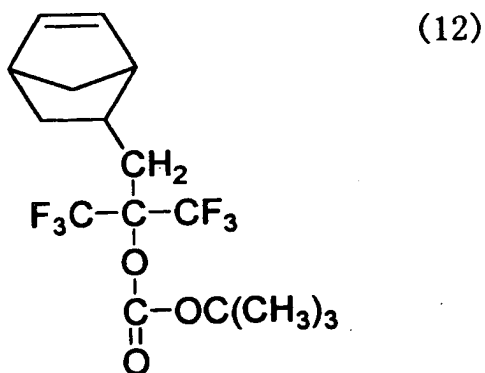
合成例 2



内容積 5 0 0 ミリリットルの反応容器に、合成例 1 で得た 5 - [ 2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル ] ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン 1 0 g、炭酸カリウム 1 0 g、テトラヒドロフラン 4 0 g および水 2 0 g を仕込んだのち、ブromo酢酸 t - ブチル 8 g を加え、7 0 °C で 6 時間反応させた。その後、反応溶液を酢酸エチル 2 0 0 ミリリットルと混合して、水で洗浄したのち、溶媒を減圧留去して、粗生成物を得た。その後、粗生成物を減圧蒸留して、下記式 ( 1 2 ) で表される 5 - [ 2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル ] ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - エン 7 g を得た。

【 0 1 5 2 】

【化 4 0】



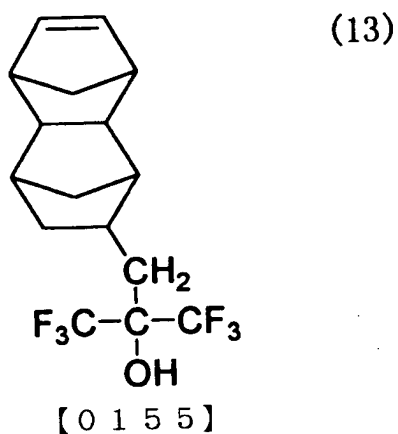
【 0 1 5 3 】

### 合成例 3

内容積 5 0 0 ミリリットルのオートクレーブに、1 , 1 - ビス (トリフルオロメチル) - 3 - ブテノール 2 3 0 g、ジシクロペンタジエン 7 3 g および 2 , 6 - ジ - t - ブチルパラクレゾール 0 . 1 5 g を仕込み、1 9 0 °C で 1 2 時間加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷却したのち、蒸留精製して、下記式 ( 1 3 ) で表される 8 - ( 2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル ) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2,5</sup> . 1 <sup>7,10</sup> ] ドデカ - 3 - エン 4 0 g を得た。

【 0 1 5 4 】

【化 4 1】

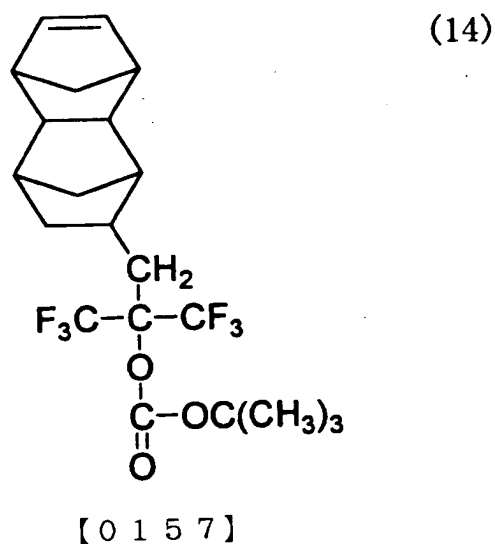


合成例 4

5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに代えて、合成例3で得た8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン10gを用いた以外は、合成例2と同様にして、下記式(14)で表される8-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン6gを得た。

【0156】

【化 4 2】

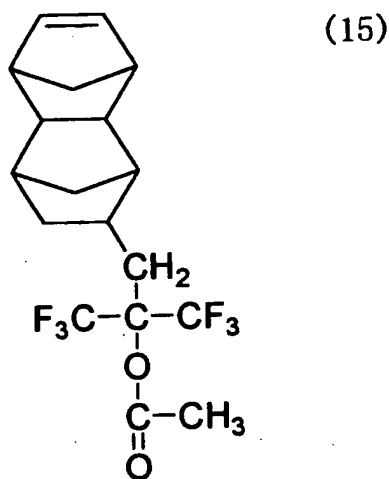


# 合成例 5

合成例 3 で得た 8- (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 10 g を、無水酢酸中で 24 時間還流したのち、蒸留精製して、下記式 (15) で表される 8- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 6 g を得た。

【0158】

【化 4 3】



【0159】

〈樹脂 (A) の合成〉

## 合成例 6

内容積 100 ミリリットルの耐圧重合びんに、窒素雰囲気下で、1, 2-ジクロロエタン 15 ミリリットル、5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 4. 5 g および 5- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) -2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 2. 4 g を仕込んだのち、下記する方法により調製したパラジウム錯体触媒の溶液 2 ミリを加えて、30℃ で 6 時間重合した。その後、反応溶液を多量のメタノール中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過して、樹脂 4. 7 g を得た。

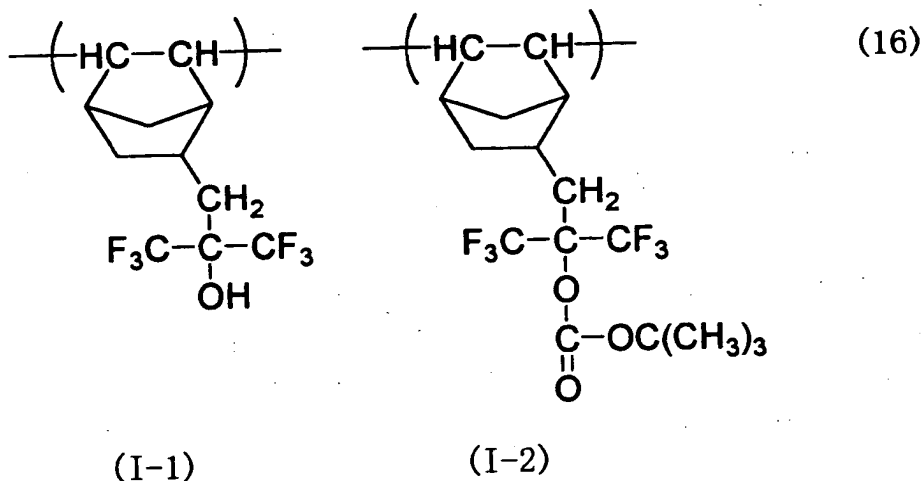
この樹脂は、下記式(16)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(I-2)との共重合モル比が65:35、Mwが6,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

—触媒の調製—

$\pi$ -アリルパラジウムクロライドダイマー27mgを1,2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液に、ヘキサフルオロアンチモン酸銀40mgを1,2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液を加え、室温で1時間攪拌したのち、生成した塩化銀をろ別して、パラジウム錯体触媒の1,2-ジクロロエタン溶液を得た。

【0160】

【化44】



【0161】

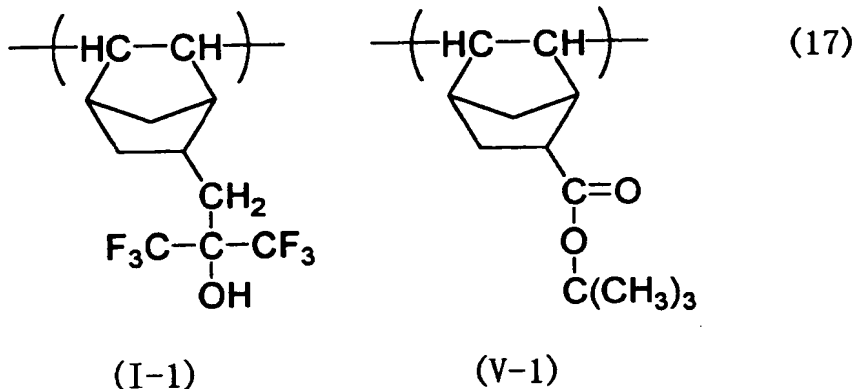
合成例7

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5.4gおよび5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン2.1gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂5.1gを得た。

この樹脂は、下記式(17)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が65:35、Mwが6,200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

【0162】

【化45】



【0163】

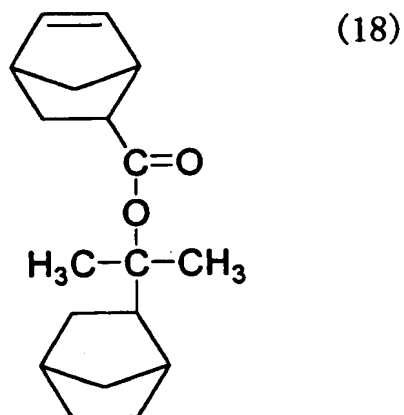
#### 合成例 8

単量体として、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 4. 9 g および下記式 (18) で表される化合物 2. 6 g を用いた以外は、合成例 6 と同様にして、樹脂 4. 9 g を得た。

この樹脂は、下記式 (19) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (V-2) との共重合モル比が 65 : 35、M<sub>w</sub> が 5, 800 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-3) とする。

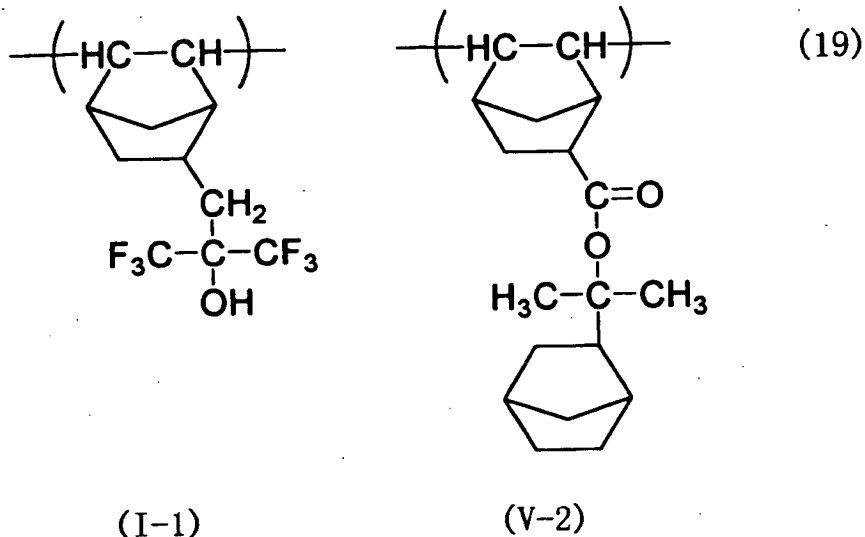
【0164】

【化46】



【0165】

【化47】



【0166】

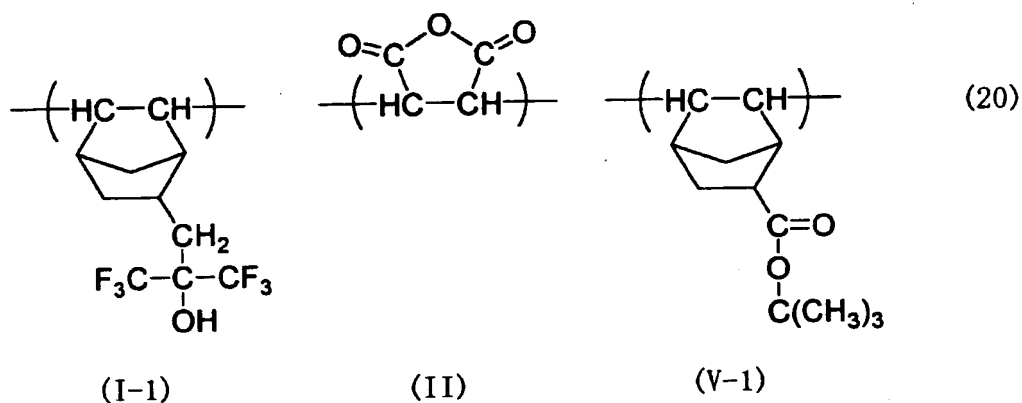
## 合成例 9

内容積100ミリリットルのナスフラスコに、窒素雰囲気下で、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 12. 1 g、5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 5. 7 g、無水マレイン酸 7. 2 g、アゾビスイソブチロニトリル 1. 5 g およびテトラヒドロフラン 25 g を仕込み、60℃で8時間重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却して、多量のn-ヘキサン/i-イソプロパノール混合溶液中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過し、少量のn-ヘキサンで洗浄し、その後真空乾燥して、樹脂20 gを得た。

この樹脂は、下記式(20)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が30:20:50、M<sub>w</sub>が7, 000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

【0167】

【化 4 8】



【0168】

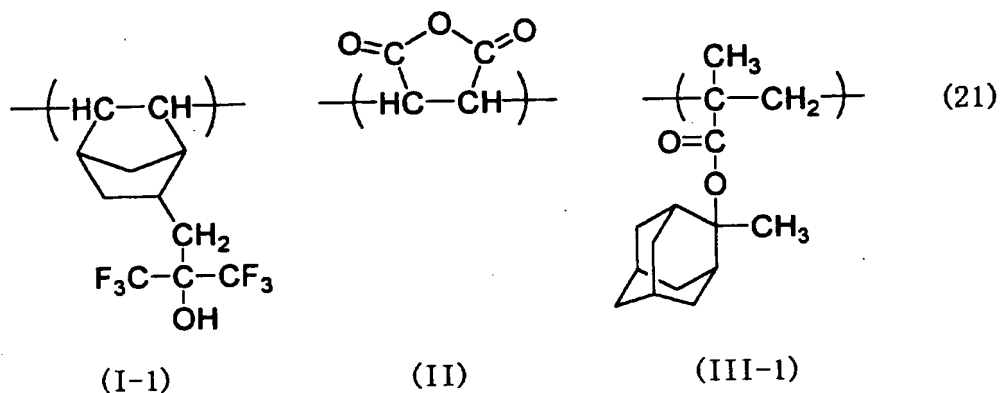
合成例 10

単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン 12 g、無水マレイン酸 4. 3 g およびメタクリル酸 2-(2-メチル)アダマンチル 8. 7 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 19 g を得た。

この樹脂は、下記式 (21) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III-1) との共重合モル比が 35 : 35 : 30、Mw が 6, 800 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-5) とする。

【0169】

【化 4 9】



【0170】

合成例 11

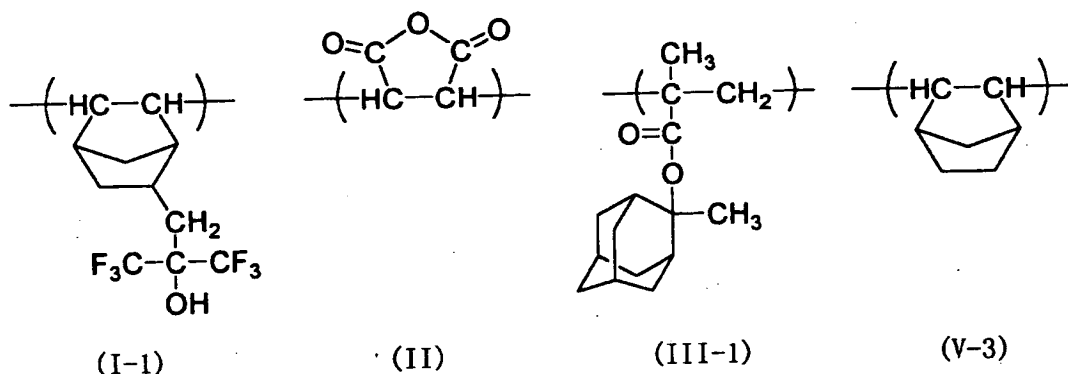
単量体として、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 11. 5 g、ノルボルネン 1. 3 g、無水マレイン酸 5. 5 g およびメタクリル酸 2-(2-メチル) アダマンチル 6. 6 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 21 g を得た。

この樹脂は、下記式 (22) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III-1) と繰返し単位 (V-3) との共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、Mw が 7, 300 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-6) とする。

【0171】

【化50】

(22)



【0172】

## 合成例 12

単量体として、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 11. 8 g、ノルボルネン 1. 4 g、無水マレイン酸 5. 6 g および 2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル) ノルボルナン 6. 4 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 20 g を得た。

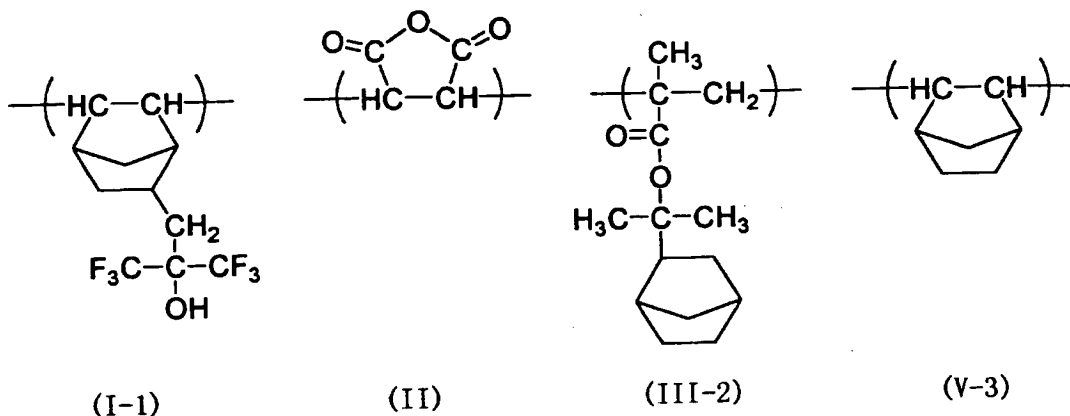
この樹脂は、下記式 (23) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III-2) と繰返し単位 (V-3) との共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、Mw が 6, 400 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-7) とする。



【0173】

【化51】

(23)



【0174】

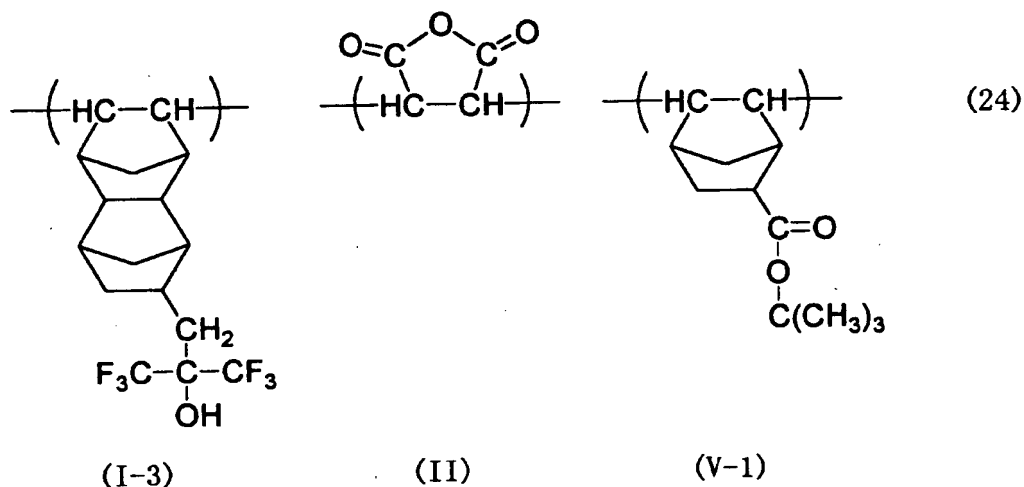
### 合成例 13

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 9.7g、5-tert-ブトキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 8.3g および無水マレイン酸 7g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 21g を得た。

この樹脂は、下記式 (24) に示す繰返し単位 (I-3) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (V-1) との共重合モル比が 30 : 20 : 50、Mw が 7,100 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-8) とする。

【0175】

【化 5 2】



【0176】

#### 合成例 14

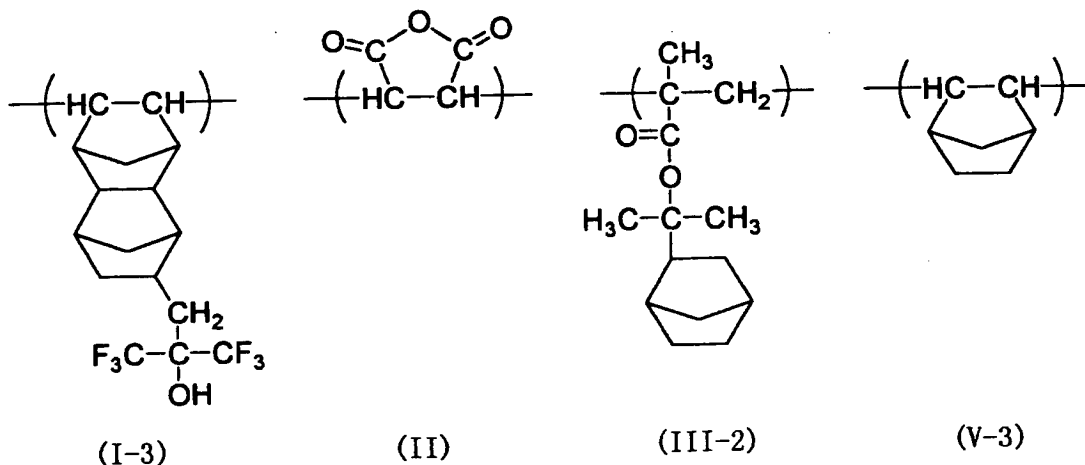
単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 12.3 g、ノルボルネン 0.6 g、無水マレイン酸 4.2 g および 2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン 8 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 22 g を得た。

この樹脂は、下記式 (25) に示す繰返し単位 (I-3) と繰返し単位 (II) と繰返し単位 (III-2) と繰返し単位 (V-3) との共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、M<sub>w</sub> が 6,500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-9) とする。

【0177】

【化 5 3】

(25)



【 0 1 7 8 】

# 合成例 1 5

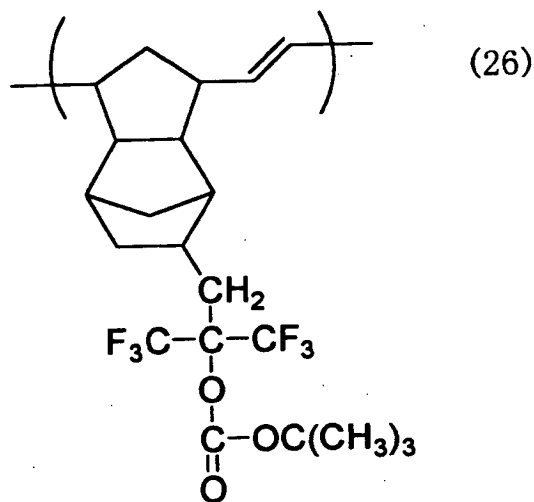
## ①重合

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-テートキシカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕ドデカ-3-エン100重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)33重量部およびトルエン200重量部を仕込み、80℃に加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度1.5モル/リットル)0.17重量部と六塩化タングステンのトルエン溶液(濃度0.05モル/リットル)1.0重量部を加えて、攪拌下80℃で3時間開環重合して、樹脂溶液を得た。

この樹脂は、下記式(26)に示す繰返し単位(IV-1)からなり、Mwが12,000の重合体(収率67重量%)であった。この樹脂を、樹脂(A-10)とする。

【 0 1 7 9 】

【化 5 4】



(IV-1)

【 0 1 8 0】

## ②水素付加

オートクレープに、樹脂 (A-10) 400 重量部、および水素付加触媒としてクロロヒドロカルボニルトリフェニルホスフィンルテニウム 0.075 重量部を仕込み、水素ガス圧力  $100 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度  $165^\circ\text{C}$  の条件で、4 時間処理して、水素付加反応を行った。

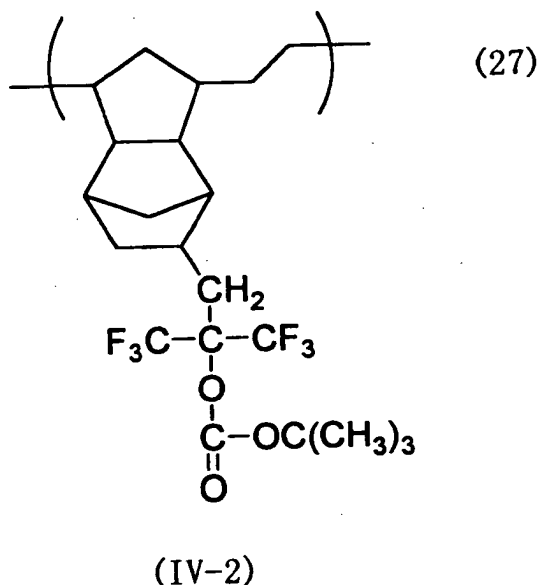
次いで、別の反応容器に、得られた反応溶液 400 重量部とトルエン 100 重量部を仕込み、さらに乳酸 0.71 重量部と水 1.15 重量部を加えて、 $60^\circ\text{C}$  で 30 分間攪拌したのち、メタノール 260 重量部を添加し、 $60^\circ\text{C}$  でさらに 1 時間攪拌した。その後、反応溶液を室温まで冷却し、貧溶媒相 (メタノール相) と良溶媒相 (樹脂溶液相) とに分離させたのち、貧溶媒相のみを抜き出した。その後、抜き出したメタノールの 4.5 重量% に相当するメタノールと 55 重量% に相当するトルエンとを、反応容器に添加して、 $60^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌した。その後、反応溶液を再び室温まで冷却して、貧溶媒相と良溶媒相とに分離させ、貧溶媒相のみを抜き出した。このメタノールによる抽出操作を数回繰返したのち、良溶媒相を分離し、良溶媒相から溶媒を留去して、樹脂を回収した。その後、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、多量のメタノールにより再凝固さ

せ、凝固した樹脂を減圧下で乾燥して、樹脂を得た。

この樹脂は、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(27)に示す繰返し単位(IV-2)からなる重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-11)とする。

【0181】

【化55】



【0182】

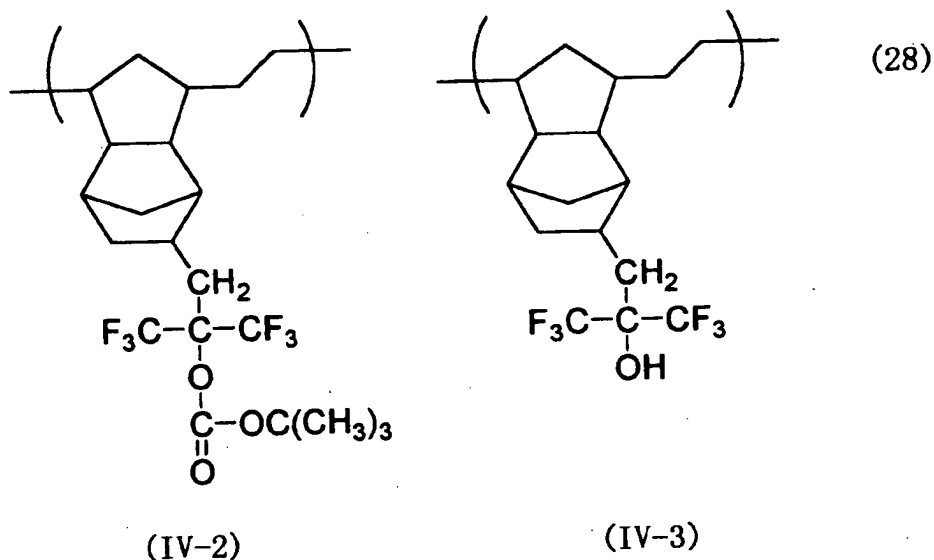
### ③加水分解

フラスコに、樹脂(A-11)100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部、蒸留水100重量部およびp-トルエンスルホン酸1重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とトリエチルアミンを用いて中和したのち、酢酸エチルにより樹脂を抽出し、樹脂溶液相を水層が中性を示すまで水洗を繰り返した。その後、溶媒を留去して、樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が60%であり、下記式(28)に示す繰返し単位(IV-2)と繰返し単位(IV-3)との共重合モル比が40:60の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-12)とする。

【0183】

【化 56】



【0184】

#### 合成例 16

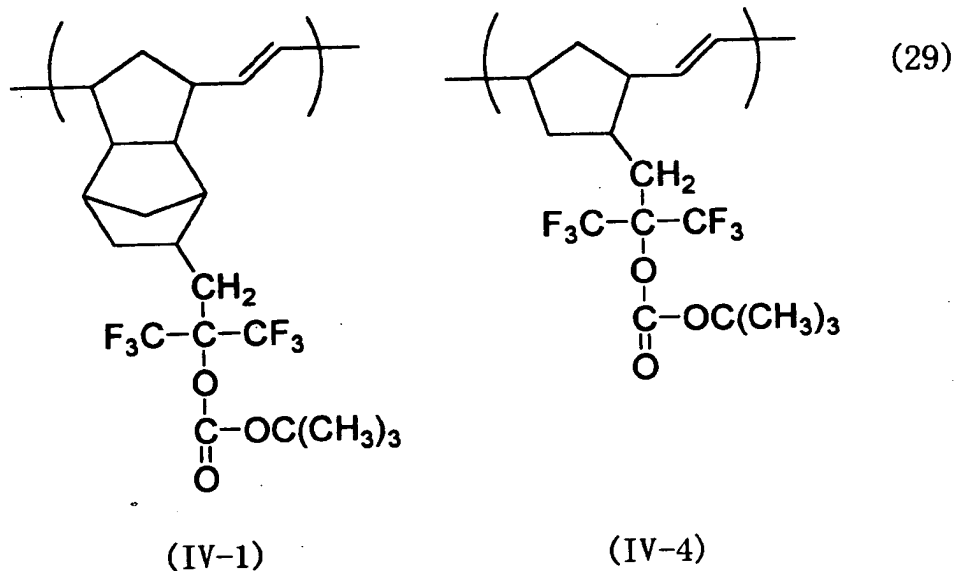
##### ①重合

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン60重量部、5-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル〕ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)25重量部、1,2-ジクロロエタン400重量部、およびメタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液(濃度1.5モル/リットル)0.6重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度10.025モル/リットル)4重量部を仕込み、80℃で3時間開環重合した。重合終了後、反応溶液に多量のメタノールを加えて樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ過し、真空乾燥して、樹脂(収率92重量%)を得た。

この樹脂は、下記式(29)に示す繰返し単位(IV-1)と繰返し単位(IV-4)との共重合モル比が50:50、Mwが13,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-13)とする。

【0185】

【化57】



【0186】

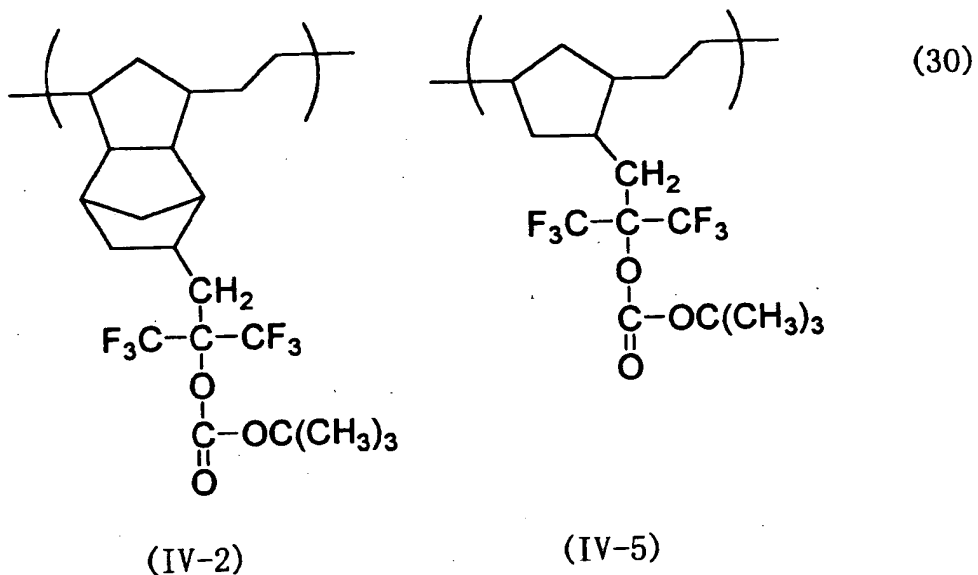
## ②水素付加

樹脂 (A-13) を用い、合成例 15 と同様にして、水素付加反応を行なった。

得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100% であり、下記式 (30) に示す繰返し単位 (IV-2) と繰返し単位 (IV-5) とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-14) とする。

【0187】

【化 5 8】



【 0 1 8 8 】

### ③加水分解

樹脂 (A-14) を用い、合成例 1 5 と同様にして、加水分解反応を行った。

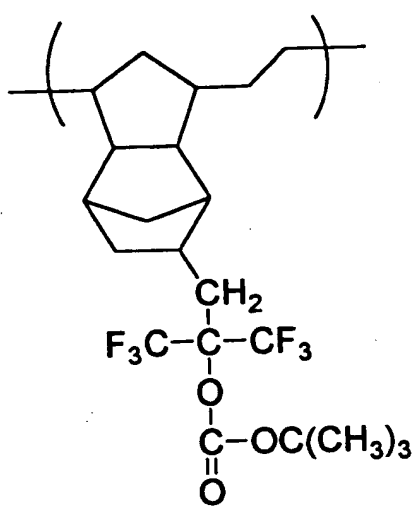
得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が 7 0 % であり、下記式 (3 1) に示す繰返し単位 (IV-2) と繰返し単位 (IV-3) と繰返し単位 (IV-5) と繰返し単位 (IV-6) との共重合モル比が 1 3 : 3 7 : 1 7 : 3 3 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-15) とする。

【 0 1 8 9 】

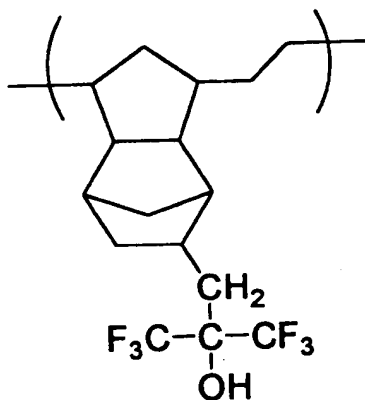


【化 59】

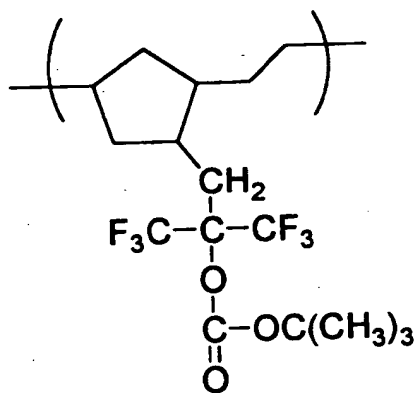
(31)



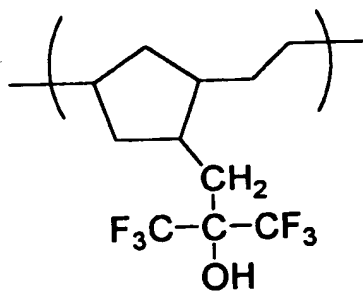
(IV-2)



(IV-3)



(IV-5)



(IV-6)

【0190】

合成例 17

①重合

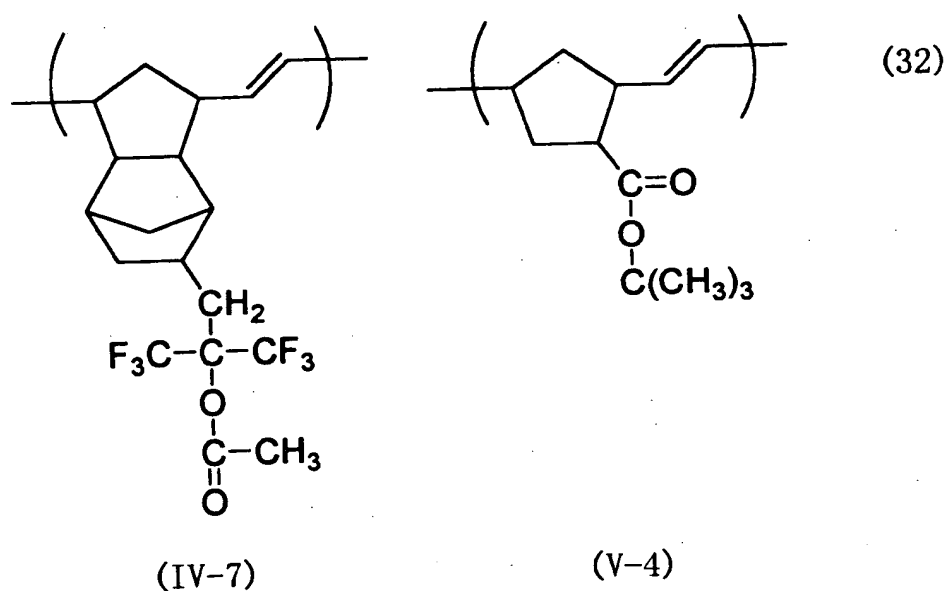
単量体として、8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕ドデカ-3-エン50重量部および5-t-ブトキシカルボニルビスシクロ〔2.2.1〕ヘ

プト-2-エン50重量部を用いた以外は、合成例16と同様にして、開環重合を行なって、樹脂を得た。

この樹脂は、下記式(32)に示す繰返し単位(IV-7)と繰返し単位(V-4)との共重合モル比が40:60、Mwが13,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-16)とする。

【0191】

【化60】



【0192】

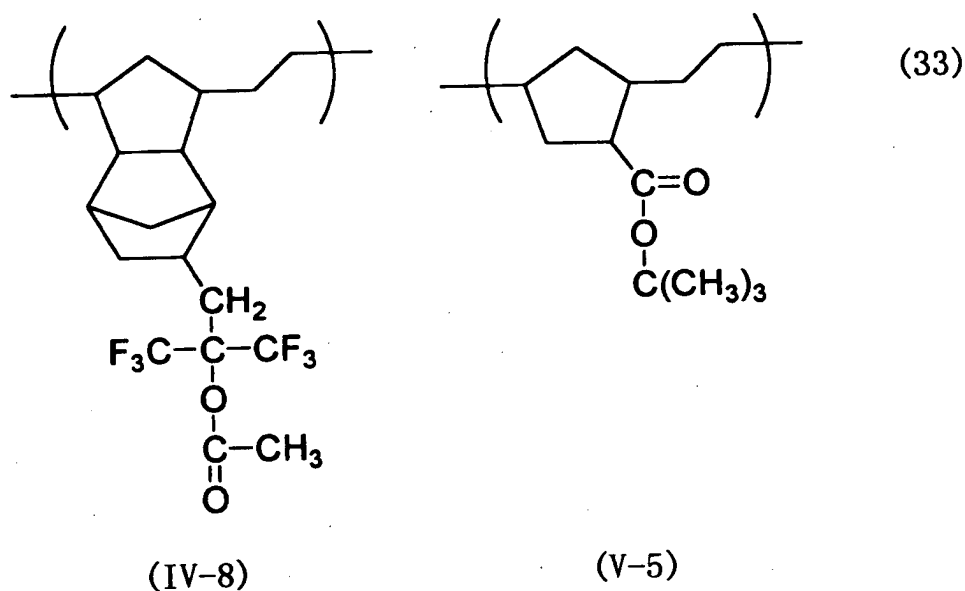
## ②水素付加

樹脂(A-16)を用い、合成例15と同様にして、水素付加反応を行なった。

得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(33)に示す繰返し単位(IV-8)と繰返し単位(V-5)とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-17)とする。

【0193】

【化 6 1】



【0194】

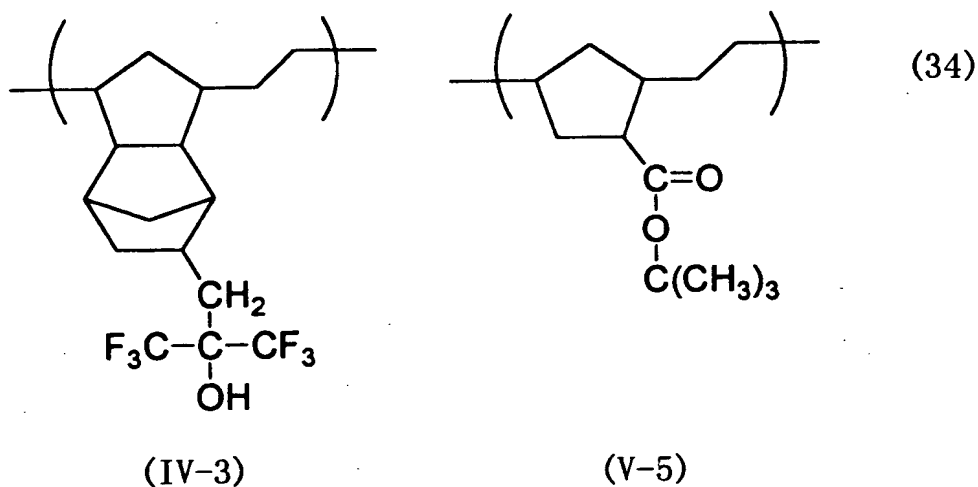
### ③加水分解

フラスコに、樹脂 (A-17) 100 重量部、テトラヒドロフラン 500 重量部および水酸化カリウム水溶液 (濃度 10 モル/リットル) 50 重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、6 時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とシュウ酸を用いて中和したのち、酢酸メチルにより樹脂を抽出し、樹脂溶液相を水層が中性を示すまで水洗を繰り返した。その後、溶媒を留去して、樹脂を得た。

得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したメチルカルボニルオキシ基の加水分解率が 100% であり、下記式 (34) に示す繰返し単位 (IV-3) と繰返し単位 (V-5) とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-18) とする。

【0195】

【化 62】



【0196】

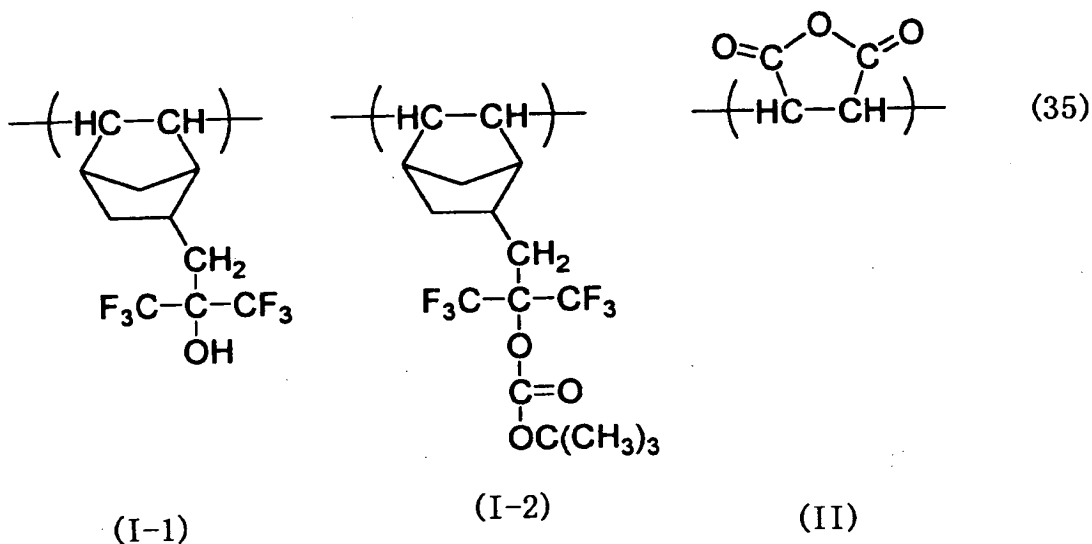
#### 合成例 18

単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン 5. 81 g、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン 14. 00 g および無水マレイン酸 5. 19 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 16 g を得た。

この樹脂は、下記式 (35) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (I-2) と繰返し単位 (II) との共重合モル比が 20 : 30 : 50、Mw が 4, 500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-19) とする。

【0197】

【化 63】



【0198】

合成例 19

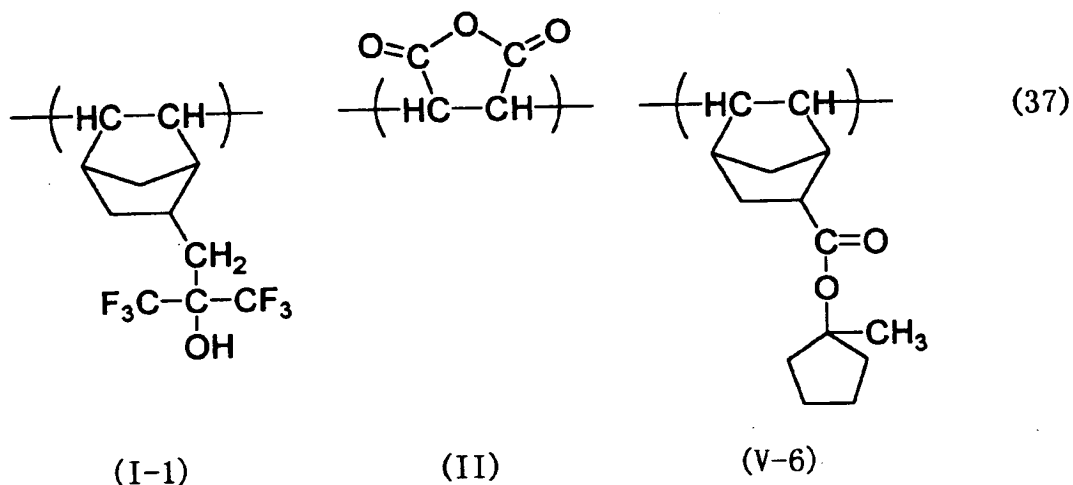
単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン6.83g、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシカルボニルオキシエチル]ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン13.25gおよび無水マレイン酸4.92gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂17gを得た。

この樹脂は、下記式(36)に示す繰返し単位(I-3)と繰返し単位(I-2)と繰返し単位(II)との共重合モル比が20:30:50、Mwが4,200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-20)とする。

【0199】



【化 65】



【0202】

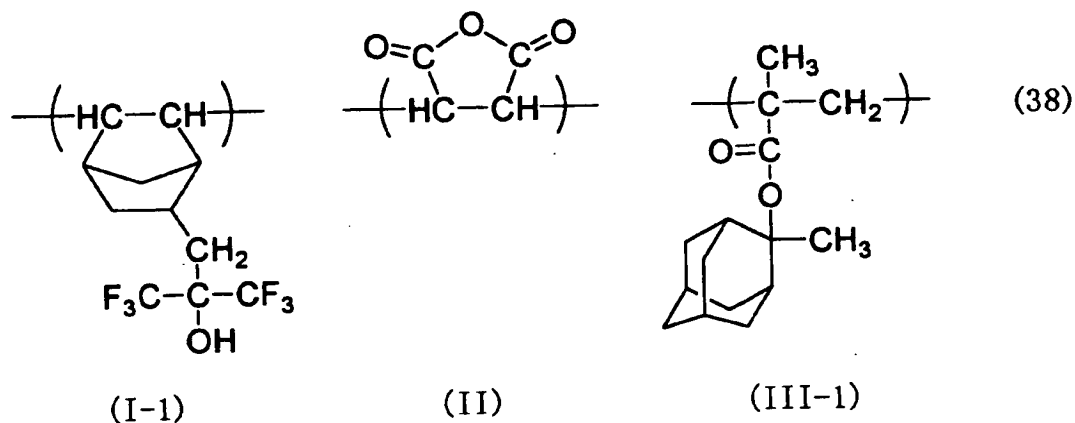
合成例 21

単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン7. 67g、無水マレイン酸6. 86gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル10. 47gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂16gを得た。

この樹脂は、下記式(38)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が20:50:30、Mwが5, 800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-22)とする。

【0203】

【化 66】



【0204】

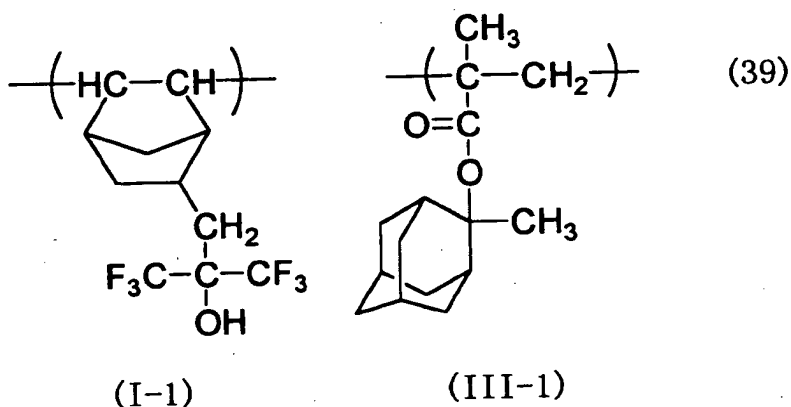
合成例 22

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 32.69 g およびメタクリル酸 2-(2-メチル)アダマンチル 17.31 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 18 g を得た。

この樹脂は、下記式 (39) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (III-1) との共重合モル比が 50 : 50、Mw が 5,900 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-23) とする。

【0205】

【化 67】



【0206】

合成例 23

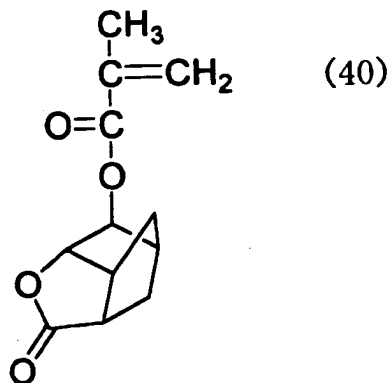
単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 24.50 g、メタクリル酸 2-(2-メチル)アダマンチル 17.31 g および下記式 (40) で表される化合物 8.29 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 20 g を得た。

この樹脂は、下記式 (41) に示す繰返し単位 (I-1) と繰返し単位 (III-1) と繰返し単位 (III-3) との共重合モル比が 30 : 40 : 20、Mw が 5,700 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-24) とする。



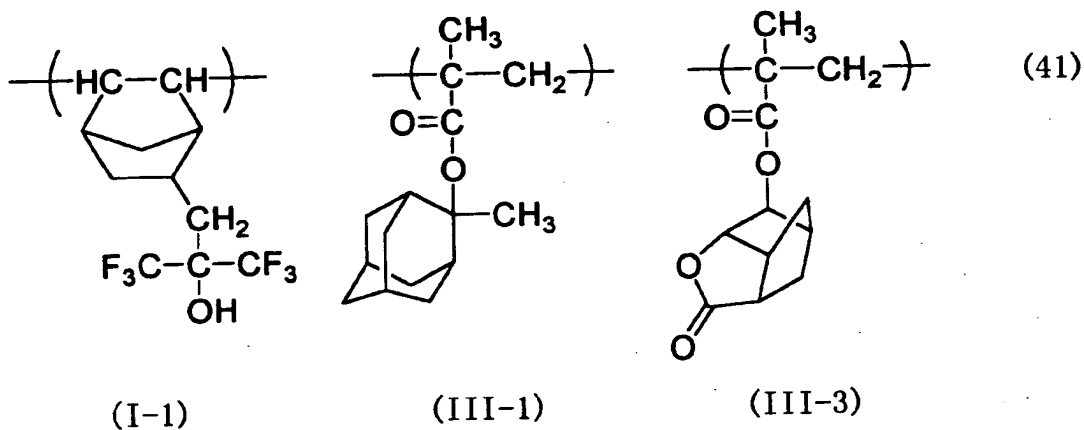
【0207】

【化68】



【0208】

【化69】



【0209】

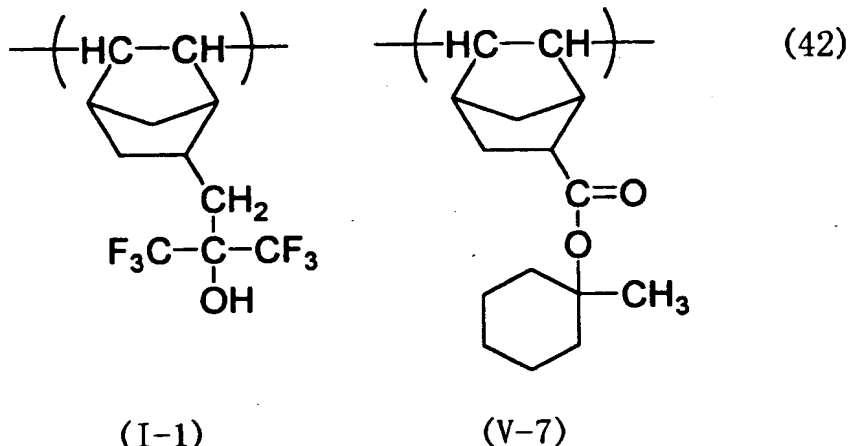
#### 合成例 24

単量体として、5-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 5. 53 g および 5-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン 4. 47 g を用いた以外は、合成例 6 と同様にして、樹脂 7 g を得た。

この樹脂は、下記式(42)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-7)との共重合モル比が53:37、Mwが30,700、Mnが14,500の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-25)とする。

【 0 2 1 0 】

【 化 7 0 】



【 0 2 1 1 】

【 実施例 】

実施例 1 ～ 1 9 および比較例 1

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

表 1 における樹脂 (A-1) ～ (A-9)、(A-12)、(A-15)、(A-18) ～ (A-25) 以外の成分は、下記の通りである。

他の樹脂

a-1: メタクリル酸 *t*-ブチル / メタクリル酸メチル / メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 = 40 / 40 / 20、 $M_w = 20,000$ )

酸発生剤 (B)

B-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート

B-2: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート

B-3: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート

B-4: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート

B-5: ノナフルオロー *n*-ブタンスルホニルビスクロ [ 2. 2. 1 ] ヘプト

-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド

B-6: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

【0212】

#### 酸拡散制御剤

C-1: トリ-n-オクチルアミン

C-2: 3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール

C-3: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

C-4: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

C-5: テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド

#### 他の添加剤

D-1: デオキシコール酸t-ブチル

D-2: 1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-3: デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル

D-4: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン

#### 溶剤

E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサノン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0213】

【表 1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (90)	B-1 (2.0)	C-2 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 2	A-2 (90)	B-2 (2.0)	C-3 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 3	A-3 (90)	B-4 (3.0)	C-4 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 4	A-4 (90)	B-3 (3.5)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 5	A-5 (90)	B-2 (3.0)	C-2 (0.05)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 6	A-6 (90)	B-4 (3.0)	C-3 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 7	A-7 (90)	B-4 (3.0) B-5 (2.0)	C-3 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 8	A-8 (90)	B-2 (3.0) B-5 (2.0)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 9	A-9 (90)	B-1 (2.0)	C-2 (0.05)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 10	A-12 (90)	B-2 (3.0)	C-4 (0.10)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)

【 0 2 1 4 】

【表 2】

表 1 (つづき)

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例11	A-15 (90)	B-4 (3.0) B-5 (2.0)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例12	A-18 (90)	B-4 (3.0)	C-3 (0.05) C-4 (0.05)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例13	A-19 (90)	B-4 (2.5) B-5 (2.5)	C-3 (0.20)	D-3 (10)	E-3 (430) E-2 (100)
実施例14	A-20 (90)	B-2 (3.0) B-5 (2.0)	C-3 (0.15)	D-3 (10)	E-3 (530)
実施例15	A-21 (90)	B-6 (3.0)	C-2 (0.20)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例16	A-22 (90)	B-4 (2.5) B-5 (2.5)	C-2 (0.17)	D-2 (10)	E-3 (530)
実施例17	A-23 (90)	B-6 (2.5)	C-3 (0.30)	D-3 (10)	E-3 (530)
実施例18	A-24 (90)	B-3 (3.5)	C-1 (0.15)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例19	A-25 (88)	B-4 (2.0) B-5 (1.5)	C-5 (0.26)	D-4 (12)	E-3 (530)
比較例 1	a-1 (90)	B-1 (2.0)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (530)

【 0 2 1 5 】

【表 3】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚( $\mu\text{m}$ )	基板	P B		PEB	
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)
実施例 1	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 2	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 3	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 4	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 5	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 6	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 7	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 8	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 9	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例10	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例11	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例12	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例13	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例14	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例15	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例16	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例17	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例18	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例19	0.4	AR-19	130	90	150	90
比較例 1	0.4	ARC	130	90	140	90

【0 2 1 6】

【表 4】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	現像欠陥	パターン 形状
実施例 1	7 5	7 3	0. 1 5	0	良好
実施例 2	7 2	7 4	0. 1 5	0	良好
実施例 3	6 9	6 9	0. 1 5	0	良好
実施例 4	7 1	7 0	0. 1 5	0	良好
実施例 5	6 8	7 4	0. 1 5	0	良好
実施例 6	7 3	7 2	0. 1 5	0	良好
実施例 7	7 0	6 8	0. 1 5	0	良好
実施例 8	7 5	7 7	0. 1 5	0	良好
実施例 9	7 0	6 9	0. 1 5	0	良好
実施例 10	6 8	7 1	0. 1 5	0	良好
実施例 11	7 0	7 4	0. 1 5	0	良好
実施例 12	7 1	7 1	0. 1 5	0	良好
実施例 13	7 4	7 2	0. 1 5	0	良好
実施例 14	7 1	7 4	0. 1 5	0	良好
実施例 15	7 4	7 7	0. 1 5	0	良好
実施例 16	7 2	6 9	0. 1 5	0	良好
実施例 17	6 7	7 6	0. 1 5	0	良好
実施例 18	6 8	7 2	0. 1 5	0	良好
実施例 19	7 3	7 9	0. 1 3	0	良好
比較例 1	6 2	1 5 0	0. 1 8	4 5	良好

【0 2 1 7】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、かつ解像度に優れるとともに、感度、パターン形状等にも優れ

、しかも微細加工時の現像欠陥が極めて少なく、半導体素子を高い歩留りで製造  
することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製  
造に極めて好適に使用することができる。



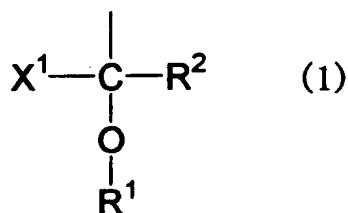
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



〔一般式(1)において、 $\text{R}^1$  は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたないアルキル基または酸解離性基をもたないアルキルカルボニル基を示し、 $\text{X}^1$  は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $\text{R}^2$  は水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390009531]

1. 変更年月日 2000年 5月16日

[変更理由] 名称変更

住 所 アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)

氏 名 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション